N° 11 15 JUIN 1937

Revue générale des Sciences pures et appliquées

FONDATEUR : Louis OLIVIER (1890-1910) — DIRECTEUR : J.-P. LANGLOIS (1910-1923)

DIRECTEUR :
R. ANTHONY, Professeur au Muséum national d'Histoire Naturelle.

Adresser tout ce qui concerne la rédaction à M. le Docteur Gaston DOIN, 8, place de l'Odéon, Paris.

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Correspondance.

Conformisme et progrès scientifique.

Etant directement visé, — sans être expressément nommé, — par la chronique que M. R. Anthony a publiée en tête du n° du 15 mars de la *Revue* (1), je voudrais préciser les faits à propos desquels j'ai été mis en cause et présenter quelques réflexions sur les conséquences qui en ont été tirées.

M. Anthony a pris texte d'une lettre adressée à la *Revue*, à propos de la publication par elle (15 déc. 1936, pp. 649-654) d'un article de M. le Prof. J. Tissot sur la tuberculose, article qui y était qualifié de défi à toute la Biologie contemporaine.

L'auteur de cette lettre, — qui n'est autre que moi-même, — est livré par M. Anthony à la vindicte de tous les esprits ouverts au progrès scientifique et à la libre discussion; il est qualifié de persécuteur, placé au dessous des théologiens du Moyen-âge et rangé dans la sinistre catégorie des *conformistes* scientifiques, le conformisme équivalant à la servilité de l'esprit.

J'aurais lieu de m'en affliger sérieusement, si je ne m'étais attiré cette philippique que pour avoir accompli ce que j'avais considéré comme un devoir vis-à-vis de la *Revue* et du public. La *Revue* m'avait fait l'honneur — sans que je l'eusse recherché, — de m'inscrire sur sa couverture parmi les membres de son Comité de Rédaction. J'estimais qu'en raison de cette qualité, j'étais, au moins pour une certaine part, garant, auprès des lecteurs, de ce qui y paraissait. J'avais donc cru devoir protester, sans éclat public d'ailleurs, contre l'article en question. N'ayant obtenu aucune satisfaction, j'ai donné tout aussi discrètement, ma démission du Comité. Ce n'est donc pas moi qui ai porté cette discussion sur le forum.

Je commence par déclarer que, tout en considérant l'article de M. Tissot sur la tuberculose comme un défi à la biologie contemporaine, je ne songe nullement à contester la valeur des travaux de ce savant en physiologie, mais leur légitime réputation ne rend que plus grave le cas de l'article incriminé. On me dira que, n'étant moi-même ni bactériologiste, ni médecin, cet article échappait à ma compétence, Aussi n'envisagerai-je pas ici l'aspect médical de la question, quelle que soit sa gravité, et c'est en qualité de *biologiste* que je suis intervenu. Soutenir aujourd'hui que le bacille tuberculeux n'est pas un organisme autonome, mais qu'endogène, il résulte de la transformation d'une mitochondrie, dépasse le cadre de la bactériologie et de la médecine. Or, c'est la base de toute l'argumentation de M. Tissot. Quant à dire qu'il s'agit là de faits et non d'interprétations, cela prouve seulement qu'on ne sait pas, ou qu'on ne veut pas faire le départ des uns et des autres.

Et voilà pourquoi je suis rangé parmi les conformistes à l'esprit servile! Heureux cependant les conformistes, coupables seulement de ne pas vouloir renoncer à l'exactitude du raisonnement! Certes une revue doit être un terrain de libre discussion. Quoiqu'en écrive M. Anthony, je suis de ceux qui l'admettent pleinement, mais à condition que soient écartées les *erreurs évidentes*. Un directeur de revue ne doit pas accepter n'importe quoi, même venant d'auteurs éminents. Y fût-il contraint, qu'il devrait formuler les réserves nécessaires Moyennant des fautes de calcul, on pourrait, en mathématiques, aboutir à des proportions contraires à celles qui sont uniformément admises. M. Anthony accueillerait-il ces résultats au nom de la liberté de discussion et vouerait-il aux gémonies conformistes ceux qui protesteraient? Il est probable qu'alors peu de mathématiciens le suivraient.

Or c'est exactement le cas actuel. Quand on prétend observer les mitochondries à l'aide de techniques employées par M. Tissot et prouver leur transformation en bacilles de Koch, on fait l'équivalent strict d'une grossière faute de calcul et tout ce qu'on en déduit est rigoureusement dépourvu de valeur et ne mérite aucune discussion, ni surtout aucune publicité.

J'estime que c'est le rôle essentiel d'un directeur de revue, en présence de résultats déroutants et sensationnels, — surtout lorsque, comme dans le cas actuel, il est lui-même médecin, — d'apercevoir à temps les fautes de méthode ou de calcul, ou les erreurs patentes de raisonnement. Tout au moins le fait d'y avoir manqué devrait lui interdire de prétendre donner des leçons à autrui et de se croire le seul détenteur de la culture, de l'esprit philosophique et du libéralisme intellectuel.

(1) *Le conformisme scientifique*, p. 113-114.

Il n'a certes pas suffi, quoi qu'en pense M. Anthony, « à Copernic, à Galilée, à Boucher de Perthes, à Pasteur et aux autres » grands promoteurs de la science de prendre, pour la rénover, une attitude non conformiste. Il leur a fallu avant tout être des esprits judicieux, sachant éviter les erreurs grossières. Pasteur a d'ailleurs exprimé, mieux que quiconque, le rôle de l'imagination dans la création scientifique et la nécessité pour le savant de la contrôler sans cesse et sans défaillance ; les termes employés par Pascal à ce sujet sont trop connus pour qu'il y ait lieu de les rappeler. La foule de ceux qui, emportés par leur imagination, ont prétendu, au prix de fautes de calcul ou de technique, faire justice des notions les mieux assises, n'a rien laissé de durable et est oubliée depuis longtemps. Tels sont ceux qui, à maintes reprises, ont cru avoir effectué la quadrature du cercle ou avoir résolu divers problèmes de ce genre. Bien que la science, en progressant, révise sans cesse ses conclusions antérieures, il y a cependant, heureusement, nombre de résultats, — et l'existence autonome du bacille tuberculeux en est, — qui sont désormais assez évidents pour qu'on puisse affirmer que ce sont des vérités définitives. Ce n'est pas en bouleversant celles-ci sans raison valable qu'on peut réaliser un progrès réel. La science est autre chose qu'un simple jeu de quilles.

En dépit des sarcasmes de M. Anthony, je ne répudie donc pas un raisonnable conformisme et je souhaite à la *Revue*, — après avoir eu le regret de quitter son Comité, — de ne pas s'abandonner, par principe et sans réserve, au non conformisme radical de son actuel directeur.

Maurice Caullery.

Réponse de M. R. Anthony

1° Les expressions que j'ai citées dans ma chronique du 15 mars, pour caractériser l'état d'esprit conformiste, ont été choisies parmi celles qui m'ont paru les plus typiques. Mais, non seulement je n'ai nommé personne, je me suis même soigneusement attaché à faire en sorte que personne ne puisse être reconnu. Ce n'est donc pas moi qui ai mis M. Caullery en cause ; c'est lui qui a jugé à propos de s'y mettre.

2° M. Caullery parle d' « erreurs évidentes », de « fautes de méthode », d' « erreurs patentes de raisonnement ». Je me permets de lui faire observer que, lorsqu'on parle d'erreurs et de fautes, il faut en même temps montrer ce en quoi elles consistent. Il ne le fait pas... sauf cependant qu'il avance qu'on ne peut prétendre « observer des mitochondries à l'aide des techniques employées par M. Tissot ». Cette objection est reproduite de M. Weill dans son article du 31 mars. Mais M. Tissot y a répondu le 15 avril. On voudrait connaître la raison pour laquelle M. Caullery croit devoir ignorer la réponse de M. Tissot. S'il ne la juge pas valable, il faudrait au moins qu'il dise pourquoi. Sans doute, la Science n'est elle pas un « jeu de quilles ». Mais ce n'est pas, non plus, une doctrine religieuse avec M. Caullery à sa tête pour y décider de la vérité et de l'erreur.

3° M. Caullery estime que le fait de m'être montré incapable d'apercevoir à temps, dans un article scientifique, « les fautes de méthode ou de calcul ou les erreurs patentes de raisonnement » m'interdit « de prétendre donner des leçons à autrui ».

Il me met ainsi dans l'obligation de lui rappeler, ce qui m'est particulièrement désagréable, que c'est cependant moi, qui ai découvert l'erreur la plus remarquable qui a été faite depuis longtemps en Biologie animale, la sienne, lorsqu'il a pris un débris de sternum pour une « queue multiple de Procyon ». Sans doute, n'ai-je pas découvert cette erreur assez à temps pour la lui éviter.., Mais on voudra bien observer que M. Caullery ne m'a pas demandé conseil, et, que ce n'est qu'en recevant le fascicule du *Bulletin de la Société zoologique de France*, juin 1931, que j'ai pu m'apercevoir de sa faute. Je l'ai relevée aussitôt (*Bulletin du Muséum*, novembre 1931), mais en termes modérés et charitables, sans nommer personne, sans faire observer que la responsabilité qu'il avait prise en signant la radiographie de ce document anatomique, et en mentionnant qu'il le déposait dans les collections de son laboratoire, était infiniment plus grande que celle des jeunes signataires de la note qui, mal informés sans doute, et placés dans des conditions où ils ne pouvaient se documenter, s'étaient adressés à lui, maître officiel de la Biologie française, dont ils ne pouvaient mettre en question la compétence et le jugement.

En ce qui concerne le sens critique et le discernement des erreurs, je peux donc faire valoir des états de service qui, pour modestes qu'ils soient, me mettent plutôt dans la situation de donner des leçons que d'en recevoir... surtout de M. Caullery, puisqu'il ne s'est pas rendu compte de ce que le comble du manque de sens critique est de parler de ce qu'on ignore, et, qu'il n'a pas su discerner sa propre erreur, au moins assez à temps pour éviter de la publier.

R. Anthony.

REVUE DE PHYSIQUE

Notre revue de physique sera consacrée cette année aux progrès que les rayons X nous ont permis de faire dans la connaissance de la structure des molécules.

***

La structure des molécules.

Il y a déjà longtemps que les chimistes savent que toutes les substances sont formées à partir d'éléments en relativement petit nombre (ils ne dépassent pas la centaine si l'on exceptent ceux découverts à l'aide de la radioactivité artificielle). Et les centaines de milliers de corps qui constituent les substances actuellement connues ne diffèrent entre eux que par la nature et l'arrangement des éléments qui forment l'édifice moléculaire. On conçoit donc sans difficulté tout l'intérêt que peut présenter la connaissance des diverses structures moléculaires. Il y a là non seulement une satisfaction intellectuelle mais encore un moyen de prévoir le comportement, dans des conditions données, des diverses substances matérielles.

Dans les cas simples de molécules comportant un petit nombre d'atomes les données chimiques permettent en général de se faire une représentation correcte de la molécule. Nous dirons qu'une représentation est correcte lorsqu'elle permet de grouper et de prévoir un grand nombre de résultats expérimentaux tant chimiques que physiques.

La structure des molécules constitue donc un des chapitres fondamentaux de la science chimique et il est incontestable que les chimistes sont dans bien des cas arrivés à d'intéressantes conclusions. Les procédés d'analyse et de synthèse ont conduit aux brillants succès que tout le monde connaît et en particulier aux succès obtenus en chimie organique depuis 50 ans.

Ces procédés chimiques présentent toutefois l'inconvénient de ne conduire à des résultats qu'en perturbant la structure moléculaire au point de la modifier profondément. On est ainsi souvent amené à démolir l'édifice, à étudier les morceaux et à déterminer par induction la structure primitive. C'est là un gros inconvénient auquel on essaye de remédier par la synthèse, lorsque la synthèse est possible.

L'idéal serait de pouvoir étudier un édifice moléculaire sans le perturber. Ceci n'est pas possible de façon absolue. Le monde ne nous est connu que par l'observation de phénomènes mettant en jeu des échanges d'énergie et entraînant de ce fait des perturbations au moins momentanées des systèmes étudiés. Mais il est possible de se rapprocher de ce cas idéal et depuis plusieurs dizaines d'années déjà, parallèlement aux recherches chimiques, ont été effectuées des recherches de structure au moyen de techniques physiques (procédés électriques — procédés optiques).

Ce sont surtout les méthodes optiques ou plus exactement l'étude des lois d'échange entre l'énergie des ondes électromagnétiques et la matière qui se sont révélées les plus fécondes.

Ceci ne doit pas surprendre surtout maintenant que nous savons que l'énergie électromagnétique possède une masse et que les éléments constitutifs de la matière doivent être associés à des ondes.

Au moyen de techniques spécialement appropriées on peut donc par l'étude de rayonnements, tirer des conclusions sur la structure des molécules.

Dans la revue de physique l'an dernier nous avions déjà indiqué comment la lumière diffusée nous fournissait par le spectre Raman, des renseignements sur l'édifice moléculaire de la substance diffusante. Il existe également l'absorption dans l'infra-rouge et l'ultra-violet, la polarisation rotatoire, etc. Nous envisagerons cette année le phénomène de diffraction des rayons X par la matière.

On sait que les rayons X sont constitués par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström (un angström $= 1\,A° = 10^{-8}$ cm.).

Friedrich et Knipping voulant en 1912 vérifier les conclusions théoriques de von Laüe montrèrent que les rayons X sont diffractés par un cristal comme la lumière est diffractée par un réseau.

Depuis, l'étude de la microstructure de la ma-

tière au moyen des rayons X s'est considérablement développée.

Les rayons X dont l'usage était primitivement réservé à l'étude des réseaux cristallins est maintenant une technique beaucoup plus générale. Elle est à la base d'une nouvelle branche de la science, laquelle pourrait s'appeler la physique et la chimie de l'état solide.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X traverse le réseau régulier que constitue les atomes qui forment un cristal, chaque atome diffracte une petite fraction de l'onde incidente sous forme d'un train d'onde secondaire. Ces divers trains d'onde se trouvent en phase suivant certaines directions privilégiées qui ne dépendent que de la position relative des atomes diffractants. Le cristal apparaît donc comme un réseau à trois dimensions dans lequel les atomes sont assimilables à des points diffractants. Mais si la nature chimique de l'élément diffractant n'intervient pas en ce qui concerne les directions dans lesquelles se propagent les faisceaux diffractés, elle joue par contre un rôle fondamental en ce qui concerne les intensités relatives des faisceaux diffractés.

Ainsi, les taches de diffraction, par leurs positions, nous permettront de découvrir l'arrangement des atomes dans un corps cristallisé et par leurs intensités nous fourniront des renseignements sur les atomes diffractants eux-mêmes.

Le procédé qui s'est montré si fécond lorsqu'il s'agit de structure cristalline présuppose simplement l'existence de centre de diffraction régulièrement répartis dans l'espace. Il est donc logique de penser que des atomes liés plus ou moins rigidement à l'intérieur d'une molécule doivent pouvoir remplir le rôle de centres diffractants et que, réciproquement la position des faisceaux diffractés doivent renseigner sur la position des atomes à l'intérieur de la molécule et en particulier sur la distance qui sépare les centres de ces atomes.

Des recherches de cet ordre ont été faites et ont permis d'établir la constitution de toute une série de corps de la chimie minérale et de la chimie organique.

C'est ainsi que l'on a pu déterminer la distance des centres des atomes composant des ions complexes tels que les ions NO^3 des nitrates, CO^3 des carbonates, SO^4 des sulfates, etc. On peut même constater que ces ions forment des groupements tellement solides que leurs structures ne sont pas modifiées de façon appréciable par la présence d'ions voisins.

Tous ces résultats sont déjà assez anciens, par contre l'analyse des composés organiques par les rayons X est de date beaucoup plus récente et nous allons en parler avec plus de détails. Ce début tardif est dû à la complexité de la structure des molécules organiques d'où l'existence d'un grand nombre de paramètres. Et cependant il était à prévoir que l'on pouvait espérer de brillants résultats. Toute la chimie organique ne s'appuie-t-elle pas sur l'existence de solides liaisons internes et sur la fixité au moins approximative des positions relatives des atomes à l'intérieur de la molécule? La stéréochimie est basée sur la rigidité de la forme et une des raisons du succès de la chimie organique réside dans le fait que les synthèses par addition ou substitution ne modifient souvent pas l'architecture moléculaire de la partie restante.

Et l'expérience a prouvé, en effet, que, par les rayons X, on obtenait avec les corps organiques des taches de diffraction qui n'était pas seulement dû à la répartition régulière de molécules dans l'espace, mais que certaines raies, retrouvées dans tous les corps de même structure chimique, doivent s'interpréter comme étant dues aux atomes d'une même molécule.

Les premières recherches faites sur les composés organiques au moyen des rayons X remontent à 1921. Elles furent effectuées par W. H. Bragg qui mesura la grandeur des mailles du naphtalène et de l'anthracène. Les résultats s'expliquent fort bien en admettant la représentation préconisée par les chimistes à savoir une structure formée de noyaux benzéniques réunis par un côté. Cet auteur arrive également au résultat que l'anneau benzénique est plan. Il a une forme d'hexagone régulier, mais la méthode ne permet pas de mettre en évidence deux genres de liaison.

Depuis, de nombreuses recherches ont été faites et ont porté principalement sur les composés de la série aliphatique tels que les paraffines et les acides gras.

La structure de ces corps est actuellement bien connue. Tout se passe comme si l'on avait réellement à faire à des chaînes dont les maillons seraient constitués par des groupes CH^2. La *période* que l'on peut mesurer au moyen des roentgenogrammes et qui est la distance entre deux groupes CH^2 successifs a pour valeur 2,54 A°. Or, bien des mesures faites par ailleurs, nous engagent à prendre comme rayon de l'atome de carbone 1,5 A°; les chaînes ne sont donc pas des chaînes droites, mais affectent la forme représentée sur la figure 1. On trouve par le calcul que l'angle formé par les liaisons des atomes de carbone se trouve avoir pour valeur 109° qui est justement la valeur de l'angle formé par les liai-

sons des atomes de carbone entre eux dans le diamant.

Les paraffines apparaissent donc comme constituées par des molécules en forme de chaînes, chaque chaîne ayant un nombre d'atomes de carbone qui caractérise le carbure étudié. Des essais faits sur de nombreux carbures ont montré qu'à l'état solide, les chaînes se trouvent côte à côte et la distance qui sépare deux chaînes est de 4,74 A°.

CH^3
CH^2
CH^2
CH^2
CH^3

Fig. 1.

Ces études faites sur les corps solides ont été complétées par tout un ensemble de recherches faites sur les paraffines liquides. Debye, Ehrenfest et d'autres avaient montré que les rayons X doivent ainsi faire apparaître les interférences dues aux amas de molécules et celles dues aux atomes des molécules elles-mêmes.

Stewart[1] à qui l'on doit de nombreuses mesures faites sur une série de paraffines liquides a constaté l'existence d'un anneau de diffraction qui correspond à un intervalle de 4,64 A° et qui est certainement dû à un arrangement des chaînes moléculaires dans le liquide et non à la molécule elle-même.

Toutes ces recherches portaient sur des molécules relativement simples et dont la chimie avait déjà révélé la constitution. C'était donc surtout une confirmation de résultats connus. Mais cette confirmation est du plus haut intérêt car elle légitime les représentations moléculaires imaginées par les chimistes et réciproquement peut être considérée comme une justification de la méthode d'analyse par rayons X pour atteindre la structure moléculaire.

Cette dernière constatation est extrêmement précieuse car les corps dont on peut déterminer chimiquement la structure moléculaire ou même simplement dont on peut mesurer la masse moléculaire sont loin de représenter la totalité des corps connus. Si l'on sait, en effet, ce que représente une molécule à l'état gazeux ou en solution diluée, on est beaucoup moins renseigné sur le sens qu'il faut attribuer à ce mot lorsque le corps est à l'état liquide ou solide. Or, de nombreux corps constituant de la matière vivante (végétaux et animaux) ne peuvent exister que sous un seul état. Telles sont par exemple les celluloses éléments constitutifs du bois et les kératines qui forment les cheveux, les plumes, la corne, etc.

L'étude chimique de tous ces corps est généralement très difficile par suite de la fragilité des édifices moléculaires (en biologie par exemple).

Si pour les molécules à faible nombre d'atomes l'édifice est relativement stable, on peut distiller des hydrocarbures sans modifier leur structure, il n'en est pas de même pour les molécules dont l'architecture est très compliquée. Ces corps subissent de profondes transformations sous des influences minimes (chaleur, oxydation, etc...). Leur étude par les moyens de la chimie habituelle est de ce fait rendue extrêmement délicate. Et si actuellement nous commençons à être un peu renseigné, cela est dû à la confrontation de résultats les uns obtenus par les méthodes physiques et les autres par les méthodes chimiques.

Nous n'entrerons pas dans le détail de toutes les recherches physiques faites sur ces molécules complexes, nous choisirons deux exemples les celluloses et les kératines.

Structure des celluloses.

Les tentatives faites pour déterminer chimiquement le poids moléculaire des celluloses ont été infructueuses ou incertaines : les résultats dépendent de la méthode utilisée.

Pendant longtemps le seul procédé utilisé pour en déterminer la constitution chimique a consisté à démolir l'édifice moléculaire et à en étudier les morceaux. On employait pour cela l'hydrolyse. Cette méthode n'est évidemment pas parfaite car elle ne renseigne pas sur la façon dont les morceaux étaient primitivement organisés. Mais elle a permis d'établir que la formule brute des celluloses est $(C^6H^{10}O^5)^n$ et que par hydrolyse poussée elles conduisent toutes à du glucose dont la formule $C^6H^{12}O^6$ est alors bien connue. On a également constaté que par hydrolyse ménagée on obtient un corps appelé cellobiose et de formule $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Ces résultats chimiques permettent donc de penser que l'édifice cellulosique est formé à partir de tels « fragments ». C'est un point à vérifier et éventuellement il reste à déterminer le nombre de ces fragments dans une molécule et la façon dont ils sont disposés. Pour cela on a songé à utiliser l'analyse par rayons X qui ne détruit pas la substance et qui s'est révélée si féconde dans d'autres cas.

Les celluloses qui peuvent, en effet, être si

1. *Physic Rev.*, 31 p. 174 et 32, 151. 1928.

différentes d'aspect se présentent sous la forme de fibres et Polanyi observa le premier en 1921 en opérant sur des celluloses naturelles qu'elles peuvent donner naissance à un spectre de diffraction. Les diagrammes que l'on obtient ainsi avec des celluloses de provenances différentes ont ceci de remarquable qu'ils présentent tous certains angles de diffraction identiques.

Meyer et Mark qui ont fait des études très poussées sur les fibres de ramie ont constaté que si un rayonnement X monochromatique tombe sur la ramie perpendiculairement à la direction de la fibre, on obtient un diagramme analogue à celui d'un cristal unique tournant autour d'un de ses axes. On peut donc opérer sur ces diagrammes comme sur les diagrammes de cristaux tournants et en particulier on peut calculer la dimension de la maille dans la direction de l'axe. On trouve ainsi 10,3 A°. Enoncés sous une autre forme ces résultats signifient *qu'il existe un « motif » qui se reproduit périodiquement dans la direction de la fibre.*

Si l'on examine l'intensité des taches et leur netteté on est amené à conclure que l'arrangement des atomes est bien plus régulier dans la direction de l'axe de fibre que dans les directions perpendiculaires. La fibre de cellulose apparaît donc comme constituée par une longue chaîne dans laquelle les atomes sont liés entre eux comme dans une grande molécule organique. Les chaînes seraient juxtaposées les unes à côté des autres sans être rigidement reliées entre elles.

Il reste à déterminer comment sont répartis les atomes dans la chaîne et quel est le « motif » régulièrement reproduit dans la direction de la fibre.

Pour cela, on va imaginer des modèles de fibres, calculer les distances entre atomes et comparer avec les résultats expérimentaux obtenus. On utilisera également les résultats fournis par de multiples études antérieures et qui ont permis de déterminer avec précision les distances qui séparent deux atomes de carbone ou un atome de carbone et un atome d'oxygène reliés entre eux par des liaisons homopolaires. On connaît également les angles que doivent faire entre elles ces liaisons lorsque la molécule est sans tension. Le nombre d'arrangement possible se trouve dès lors fort limité.

Si on fait le calcul pour le groupe cellobiose on trouve justement 10,3 Å. Ce résultat fort intéressant correspond à la maille de la cellulose, il est donc logique d'admettre que le collobiose est le « motif » de la chaîne cellulosique. Toutefois il importe de remarquer que les données expérimentales sont les dimensions de la maille et on peut admettre, comme certains le font, que le « motif » est le groupe glucose placé alternativement dans un sens et dans l'autre. Plusieurs modèles de cellobioses peuvent du reste, être envisagés; les uns plans, les autres pas. Le modèle

Fig. 2.

reproduit sur la figure 2 est un modèle préconisé par Andress.

On obtient donc ainsi des chaînes dont il reste encore à déterminer la longueur c'est-à-dire le nombre de groupes associés entre eux.

Ce problème n'est autre que celui de la détermination du poids moléculaire de la cellulose.

Comme nous l'avons indiqué de nombreuses méthodes ont été préconisées elles ne conduisent à aucun résultat certain. On peut seulement affirmer que la cellulose est un corps fortement polymérisé dont le degré de polymérisation est certainement supérieur à 100.

⁂

Les rayons X ont permis encore de préciser certains points concernant la chimie de la cellulose. Beaucoup de réactions où intervient la cellulose sont en effet des réactions chimiques se passant à l'état solide. Il y a là toute une chimie nouvelle et de tels problèmes de chimie sont avant tout des problèmes de structure.

On doit en particulier à M. Mathieu de belles recherches concernant la nitration des celluloses. La cellulose fixe des groupes NO^2 pour donner

naissance à des nitrocelluloses. Cette nitration des celluloses suivie aux rayons X a permis de montrer que les anneaux de glucose restent parallèles entre eux et distants d'environ 4 A°, mais que dans ces plans les chaînes d'anneaux de glucose s'écartent et entre-elles viennent se placer les groupes NO^2.

Les chimistes savaient déjà que le taux d'azote d'une nitrocellulose dépend d'une manière continue de la composition du bain. A cela correspond une évolution continue de la structure des fibres en fonction du taux d'azote.

Le même auteur a étudié à l'aide de rayons X l'action de l'acétone sur les nitrocelluloses. Grâce à un dispositif approprié, il a pu suivre cette « gélatinisation » des nitrocelluloses *au moment et dans les conditions mêmes où elle s'opérait.* On peut ainsi non seulement avoir des données sur les produits de la réaction mais encore suivre l'évolution de la structure pendant que s'effectue la réaction elle-même. C'est en quelque sorte une cinématographie de la déformation des structures moléculaires sous l'influence d'agents chimiques divers.

L'expérience prouve que l'absorption de l'acétone qui aboutit à la gélatinisation est également un phénomène sans discontinuité. La structure générale de la fibre est conservée. La réaction se passe au sein même de l'édifice moléculaire. De telles réactions sont souvent appelées « réactions topochimiques ». Elles jouent probablement un rôle considérable dans toute la chimie des êtres vivants.

Structure des protéides.

Les rayons X, qui viennent de nous apporter une très intéressante contribution pour la détermination de la structure de la cellulose et l'étude des réactions dont elle est le siège, ont également permis d'aborder d'autres problèmes de structure en particulier celui de la structure des « protéides ».

Sous le mot de protéides se trouvent rassemblés une immense famille de corps très complexes que l'on rencontre chez les êtres vivants : les cheveux, les plumes, la soie, la laine, les albumines, la gélatine, la caséine, la peptine, le sérum, les muscles, etc. Il semble à première vue très audacieux de vouloir seulement établir une classification de tout cet ensemble. Et cependant si le problème de la structure des protéides est loin, même très loin, d'être terminé, on est arrivé depuis quelques années à des résultats absolument remarquables et que nous exposerons brièvement.

C'est Fischer qui voici 40 ans s'attaqua à ce problème. Pour connaître la constitution de ces corps, il essaya, de les « démonter » si l'on peut dire, c'est-à-dire de couper les édifices moléculaires par les moyens les moins brutaux. Il utilisa, pour cela l'hydrolyse et arriva à la conclusion que les protéides sont formées par l'enchaînement d'acides aminés. La liaison se fait entre un groupe acide et un groupe aminé avec élimination d'eau. Elle peut être représentée par le schéma suivant :

H
NH
R_1—CH
CO OH
H
NH
CH—R_2
HO OC
H
NH
R_3—CH
COOH

Fig. 3.

ce qui donne après élimination d'eau

NH
R_1—CH
CO
NH
CH—R_2
CO
NH
R_3—CH
CO

Fig. 4.

Plus tard par des procédés de centrifugation fractionnée Swedberg montra que les poids moléculaires obtenus par fractionnement de protéides naturelles sont multiples simples (1, 2, 3, 6) d'un même nombre 34.500.

L'étude des propriétés électrochimiques apporta

aussi quelques lumières sur cette difficile question, mais la méthode qui jusqu'à présent s'est révélée la plus féconde est l'analyse par rayons X.

Herzog fut le premier à obtenir des diagrammes de diffraction à partir de fibres naturelles. Ce fut le point de départ de toute une école à laquelle restent attachés les noms de Mark, Kurt Meyer, et surtout celui du grand savant anglais Astbury.

La chaîne de Fischer apparut comme une réalité, et la soie qui par hydrolyse donne de l'alanine

$$\underset{\displaystyle NH^2}{CH^3-\underset{|}{CH}-COOH} \quad \text{et de la glycine} \quad \underset{\displaystyle NH^2}{H-\underset{|}{CH}-COOH}$$

fournit un diagramme qui s'interprète parfaitement en admettant comme constituant essentiel de la fibre de soie une chaîne peptidique analogue à celle représentée sur la figure 5.

Fig. 5.

La soie est une des protéides les moins compliquées. Si l'on veut étudier les cheveux et d'une façon générale les *kératines* on constate que l'on se trouve là encore en présence d'un diagramme typique de fibres analogues à ceux fournis par les fibres cellulosiques et le caoutchouc étiré. Le cheveu, pour prendre un exemple, est donc constitué par de petits éléments qui se reproduisent périodiquement le long de la fibre; tous ces petits éléments ont un axe parallèle à la direction de la fibre.

Astbury a montré que les diagrammes de rayons X dépendaient des conditions mécaniques dans lesquelles se trouvait la fibre. Le rœntgénogramme d'un cheveu tendu n'est pas le même que celui d'un cheveu non tendu. On est donc amené à conclure que l'allongement sous l'influence de la traction est la conséquence d'une modification de l'architecture moléculaire.

D'après les diagrammes on peut, comme dans le cas des celluloses, déterminer une période de fibre, on trouve 6,8 A° pour les fibres tendues. On dit que l'on a alors à faire à la kératine β.

La période de fibre n'est pas la même pour les fibres non tendues. On dit que l'on se trouve alors en présence de kératine α. La période de fibre n'est plus que 5,1 A° environ. Astbury a pensé que le groupe d'atomes qui constitue le motif de la kératine étudiée possède l'allongement maximum dans la kératine β et est au contraire replié sur lui-même dans la kératine α. On peut alors chercher un modèle et imaginer un groupe amino-acide qui, en tenant compte des dimensions des atomes et des angles normaux de valence, permettrait de retrouver ces résultats expérimentaux. Le schéma représenté sur la figure 6 est un modèle

Fig. 6.

possible de structure. La kératine α serait alors formée d'un motif comportant trois groupes amino-acides. La période de 5,1 est tout à fait en accord avec la période de fibre observée expérimentalement pour la kératine α.

Par traction la molécule prendrait alors la forme allongée représentée sur la partie de droite de la figure et la période calculée de 6'8 A° est encore en accord avec l'observation. Ce schéma rend également compte du fait que les kératines peuvent subir un allongement égal à 100 % avant rupture. Ceci est facilement observable avec des cheveux dégraissés. Il se trouve en effet que deux éléments correspondant qui sont à la distance de 5,1 A° dans la kératine se trouvent, après extension complète à une distance de 10,2 A° qui représente justement le double de 5,1 A°.

Toutes ces fibres kératiniques sont donc placées ainsi les unes à côté des autres et Astbury pense que la liaison s'effectue entre elles par l'intermédiaire des groupes R. La nature chimique de ces

groupes dépend de la kératine envisagée. Nous n'entrerons pas dans les détails. Ce sont ces résidus R qui servent de pont entre les chaînes principales. L'architecture moléculaire devient donc un complexe moléculaire en forme de « grille ». Ces grilles sont alors superposées et c'est tout cet ensemble qui constitue un « cristallite » d'un cheveu, par exemple. Comme Astbury[1] l'a montré, ces ponts qui réunissent entre elles les chaînes peptidiques sont surtout constitués par des groupes

Chaîne principale — NH — CH(— CO) — CH² — S — S — CH² — CH(— CO — NH) — Chaîne principale

Fig. 7.

« cystine ». On aura par exemple le schéma représenté figure 7.

Il est alors logique de penser que le passage par étirage de la forme α à la forme β sera facilité si l'on supprime les liaisons qui réunissent les chaînes principales. On arrive par exemple à ce résultat par la vapeur d'eau. Le phénomène semble réversible et la liaison rompue par la vapeur d'eau à chaud peut se reformer à froid. On peut donc faire glisser à chaud les fibres les unes par rapport aux autres, laisser se reformer les ponts après glissement, et fixer la fibre dans un nouvel état. C'est le principe des ondulations permanentes.

Toutes ces chaînes latérales, réunies entre elles et empilées les unes sur les autres, ont des dimensions qui ne sont pas infinies. Elles forment de petits éléments appelés « cristallites ». Et on peut se poser le même problème que pour la cellulose et se demander quelle est la grandeur de ces assemblages. Nous ne sommes pas encore très fixés sur ce point, mais il est probable qu'un cristallite est formé d'une vingtaine de chaînes principales reliées entre elles par des ponts et ces grilles sont empilées à raison d'une centaine les unes sur les autres.

***

En résumé on voit que l'analyse par rayons X a montré que des corps en apparence si disparate comme la soie, les cheveux, les plumes, la caséine, la gélatine, etc., appartiennent, par leur structure à un même groupe.

Sans doute, ces corps ne sont pas identiques, mais on retrouve chez tous des chaînes peptidiques formées par le groupement d'amino-acides, ces chaînes étant réunies entre elles de façon à former, si l'on peut dire, un réseau grille à trois dimensions.

Les radicaux R des acides aminés jouent en particulier un rôle fondamental pour différencier les diverses protéides chimiquement et physiquement. Par exemple la période de fibre qui est de 3,5 A° pour la soie est de 3,4 A° pour la kératine β des poils et de 3,1 A° pour la kératine des plumes. Ces différences semblent dues à des déformations provenant des radicaux R.

Ajoutons également que les rayons X qui viennent de jeter une lumière singulière sur la structure des protéides ont permis, comme pour la cellulose de suivre certaines réactions dont elles sont le siège.

Citons en particulier l'action de l'eau. On observe alors sur les diagrammes un écartement des chaînes principales. Les taches correspondantes deviennent plus larges et plus floues. Les « ponts » sont hydrolysés et provoquent un écartement des chaînes principales : c'est par exemple le gonflement de la gélatine que l'on peut ainsi suivre pas à pas. C'est encore une réaction topochimique analogue à celles rencontrées par l'introduction de gélatinisants dans les nitrocelluloses.

Nous citerons également les recherches que fit Astbury sur la myosine, constituant des muscles. En opérant sur le muscle lui-même il put montrer que les remarquables propriétés d'élasticité des muscles sont dues au passage de la variété α à un état plus contracté que la variété β et appelé « état supracontracté ».

L'optique des rayons X.

Tous les résultats qui viennent d'être développés et beaucoup d'autres du même ordre sont basés sur la position des taches de diffraction relevées sur le diagramme de rayons X. On voit que dans ce domaine la technique des rayons X est tout à fait au point et les positions des taches, c'est-à-dire les valeurs des angles de diffraction, fournissent d'intéressantes données sur la position des atomes. Mais l'expérience prouve que toutes ces taches de diffraction sont loin de présenter la même intensité. Ces variations d'intensités sont certainement en liaison avec les atomes diffractants. On doit pouvoir arriver par là à des relations *quantitatives* du plus haut intérêt.

1. *Fundamentals of fibre structure*. Oxford 1933.

Les recherches entreprises sont déjà pleines de promesses. Nous allons les indiquer en quelques mots. On peut dire qu'on se trouve en présence d'une nouvelle branche de l'optique physique, l'optique des Rayons X.

Lorsqu'un train d'onde de rayons X tombe sur un atome une partie du rayonnement est diffusée. Nous rappelons simplement que cette partie diffusée se divise elle-même en deux fractions : une première fraction dont la longueur d'onde est légèrement différente de la longueur d'onde incidente constitue « l'effet Compton ». Ce sont des radiations « incohérentes » n'ayant entre elles aucune relation de phases d'un atome à l'autre et n'intervenant pas dans le phénomène de diffraction observée. La deuxième fraction a une phase bien définie; elle est formée de radiations « cohérentes » et elle produit, par ses interférences les phénomènes de diffraction observés. Pour obtenir des résultats quantitatifs on doit donc déterminer quelle est la partie cohérente du rayonnement diffractée par chaque atome.

Le problème ne peut se traiter de façon absolument correcte qu'avec l'aide de la mécanique ondulatoire. Nous allons en donner une image à l'aide de la théorie classique.

Suivant la théorie électromagnétique classique lorsqu'une onde rencontre un électron, celui-ci vibre et diffuse un rayonnement dont l'amplitude pourra s'exprimer par la formule.

$$a = A \cos 2\Theta \quad (1)$$

dans laquelle A est indépendant de la longueur d'onde et 2Θ est l'angle que font entre eux le rayon incident et le rayon diffracté.

Un atome est formé d'un noyau entouré d'électrons. Le noyau, par suite de sa masse élevée, vibrera peu et n'interviendra pratiquement pas, ce qui interviendra ce sont les électrons. Chaque électron diffuse un rayonnement et nous observerons la somme de tous les rayonnements ainsi fournis par les divers électrons de l'atome.

Toutes ces radiations sont en phase si l'angle Θ est petit, c'est-à-dire pour des taches voisines de la tache centrale. Leur résultante est pratiquement égale à Z fois la radiation émise par un électron, Z étant le nombre d'électrons de l'atome. Si l'angle 2Θ augmente ces radiations élémentaires émises par des électrons régulièrement répartis dans l'espace interfèrent plus ou moins entre elles et le terme $A \cos 2\Theta$ décroît. Il deviendra par exemple

$$f A \cos 2\Theta$$

où f dépend de la répartition des électrons autour du noyau et de l'angle de diffraction 2Θ. C'est en quelque sorte le coefficient de diffraction de l'atome global comparé au coefficient de diffraction d'un électron isolé.

1. Voir *The crystalline Stake W. H. et W. L. Bragg.*

La théorie de la mécanique ondulatoire envisage le problème sous un autre aspect et utilise des méthodes différentes mais le résultat auquel elle aboutit est le même.

Présenté sous une autre forme, ce que nous venons de dire revient à considérer un atome comme un noyau entouré d'une atmosphère d'électrons dont la densité varie d'un point à l'autre et l'analyse par rayons X peut nous renseigner sur la répartition spatiale de ces « nuages d'électrons ». Un corps peut en quelque sorte, être considéré comme un coin d'espace à densité électronique variable.

Pour qu'il y ait phénomène de diffraction par rayons X il faut que cette densité se répète dans l'espace de façon régulière. Et réciproquement l'intensité des taches de diffraction doit permettre de calculer les quantités f et la répartition spatiale de la densité d'électrons.

Un procédé fort élégant dû à W. H. Bragg, utilisant les séries de Fourier a permis de traduire, mathématiquement ces conceptions et par conséquent de passer du qualitatif au quantitatif.

On sait que toute fonction périodique $F(x)$ peut se mettre sous la forme d'une série dite série de Fourier. Une série de Fourier comporte un terme constant et une suite de « termes en cos ». Elle a pour forme générale :

$$F(x) = A_0 + A_1 \cos(\omega x + \varphi_1) + A_2 \cos(2\omega x + \varphi_2) + \ldots\ldots + An \cos(\omega n x + \varphi_n) + \ldots\ldots$$

que l'on met généralement sous la forme

$$F(x) = \sum_0^\infty An \cos(n\omega x + \varphi_n).$$

Expressions dans lesquelles A_0, A_1... A_n... sont des constantes et représentent l'amplitude des termes en cos et où φ_1 φ_2... φ_n... représentent les phases.

Or, la diffraction par un cristal est un phénomène périodique, grâce à la répartition régulière des atomes dans l'espace. On doit donc pouvoir le représenter par une série de Fourier, mais il faudra une série à trois coordonnées $x\ y\ z$, et on aura à faire à une somme triple. On pourra ainsi représenter par une série de Fourier la densité des électrons. On aura en désignant par $\rho(xyz)$ la densité au point de coordonnées $x\,y\,z$.

$$\rho(xyz) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} A(mnp) \cos(m\omega x + n\omega' y + p\omega'' z + \varphi mnp).$$

Et on peut démontrer que l'intensité du faisceau diffracté m, n, p a justement pour valeur le terme correspondant de la série de Fourier.

On possède donc ainsi une méthode directe pour l'analyse d'un cristal, par exemple. Au lieu d'imaginer les positions des atomes de façon à interpréter les résultats fournis par la position des taches de diffraction, on peut mesurer les intensités des divers faisceaux et obtenir les densités d'électrons dans l'espace en calculant les termes de la série de Fourier. En reportant ensuite les résultats sur un graphique, par exemple en traçant les courbes d'égales densités électroniques comme on trace des courbes de niveau, on obtient une véritable image de la structure cristalline. Les centres des atomes apparaissent comme entourés de zones à forte densité d'électrons. Les atomes peuvent du reste être identifiés en faisant la somme des électrons qui les entourent.

Théoriquement on obtient donc ainsi une solution fort élégante du problème. En pratique les choses se présentent sous un aspect peut-être moins satisfaisant. Il faut d'abord un nombre suffisant de taches pour obtenir un nombre suffisant de termes de la série de Fourier; ensuite la connaissance des intensités des faisceaux fournit l'amplitude du terme de la série mais ne fournit pas



Fig. 8.

la phase. Il faut, pour y suppléer faire appel à des notions de symétrie cristalline quand cela est possible.

Ces résultats sont valables non seulement pour des cristaux mais également pour des molécules par exemple des molécules organiques.

On a représenté sur la figure 8 les résultats obtenus par Robertson en ce qui concerne la structure de l'anthracène. On n'obtient sans doute pas ainsi une image parfaite, en particulier il y a distorsion du fait que l'on a été obligé de se contenter d'un nombre limité de termes de la série de Fourier, mais on peut affirmer que la représentation de la molécule d'anthracène à laquelle étaient parvenus les chimistes, *pour des raisons chimiques*, correspond au modèle que sont amenés à en donner les physiciens.

Il en est de même pour le benzène, qui apparaît comme un hexagone plan. On se trouve donc en présence d'une méthode qui se révèlera certainement dans l'avenir, d'une remarquable fécondité.

Au lieu de tracer les courbes d'égales densités électroniques, on peut utiliser un procédé remarquablement élégant, imaginé et réalisé par Bragg et obtenir en quelque sorte une « photographie » des molécules en partant de roentgenogrammes.

Il est basé sur les recherches faites par Abbe concernant le pouvoir séparateur des microscopes. Nous allons en dire quelques mots. Imaginons que dans le plan objet d'un microscope nous plaçions un réseau plan R formé de traits alternativement opaques et transparents.

Si ce réseau reçoit une onde plane monochromatique parallèle à son plan, il y a diffraction. Chaque ouverture se comporte comme une source

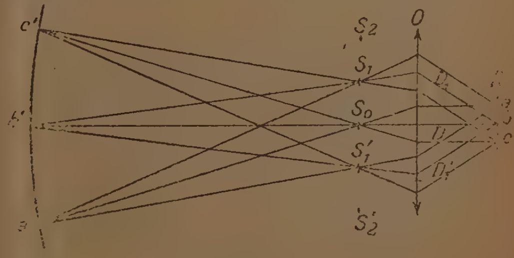


Fig. 9.

séparée et l'objectif O (fig. 9) fait converger tous les rayons issus des ouvertures a, b, c, en des points images a', b', c'. Mais les sources a b c ne doivent pas être considérées comme des sources absolument indépendantes. En effet, ce sont des sources de diffraction d'une même onde plane et il existe par conséquent une relation entre les phases des rayonnements issus de ces sources. Ceci a pour conséquence de faire interférer entre eux ces divers rayonnements et il en résulte que l'énergie lumineuse n'est intense que suivant certaines directions privilégiées. Ce seront les directions D, D_1, D'_1, etc. qui constituent le *spectre du réseau*. Les faisceaux issus des ouver-

tures *a, b, c,* et ayant ces directions iront respectivement converger aux points S_0, S_1, S'_1, S_2, S'_2, etc. du plan local de l'objectif. Toute l'énergie lumineuse qui sert à former les images *a', b', c'* est donc tout d'abord concentrée aux points S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2, etc. Rien ne serait modifié à l'image *a' b' c'* si dans le plan focal on mettait un écran opaque possédant des ouvertures aux points S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2, etc. Rien ne serait changé non plus si on supprimait le réseau et l'objectif et si on remplaçait cet ensemble par une série de sources ayant les positions, les intensités et les phases des sources fictives S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2, etc.

On peut également dire que le fait de connaître les positions, les intensités et les phases des sources fictives S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2 permet de *calculer les caractéristiques du réseau qui servait d'objet* ou les caractéristiques de l'image. Le calcul montre que les amplitudes aux points S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2 sont proportionnelles aux coefficients d'une série de Fourier représentant les variations périodiques de l'amplitude du rayonnement que traverse le réseau.

Si au lieu d'employer comme objet un réseau à traits, nous avions utilisé deux réseaux perpendiculaires nous n'aurions pas eu une succession de traits représentés schématiquement en S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2, etc. mais une série de sources ponctuelles de diffraction.

En connaissant les caractéristiques de ces diverses sources, on aurait pu retrouver les réseaux qui leur ont donné naissance ou encore construire l'image de ce réseau-grille.

Revenons maintenant aux rayons X. On sait qu'il n'existe pas de système optique qui permette d'obtenir une image par rayons X et par conséquent nous n'arriverons pas à obtenir une image d'un atome.

Nous pouvons par contre obtenir les images de diffraction S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2, etc. fournies par le réseau des atomes. En mesurant (par une méthode d'ionisation par exemple) les intensités de ces sources fictives qui forment les taches de diffraction nous pourrons retrouver par le calcul les réseaux qui leur ont donné naissance.

Ces réseaux peuvent ensuite être réalisés de façon matérielle au moyen de traits noirs et blancs. C'est ce que fit Bragg.

On projette alors sur un papier photographique les images agrandies de ces divers réseaux en donnant à chacun d'eux la direction déterminée par le calcul à partir de la position des taches de diffraction, la durée de la pose dépendant de la valeur de la composante correspondante de la série de Fourier.

La superposition de toutes ces images de réseaux donne sur le papier une image très agrandie du réseau des atomes diffractant, c'est-à-dire, une image de la molécule. L'expérience prouve que l'on obtient ainsi des résultats remarquables bien que l'on ne puisse malheureusement déterminer qu'un petit nombre de termes de la série de Fourier.

Bragg a obtenu par ce procédé de très belles photos qui représentent en fait des molécules agrandies à 100.000.000 de diamètres environ.

Il faut toutefois remarquer que des résultats aussi satisfaisants ne sont pas toujours possibles. On est, en particulier très gêné par l'absence de données relatives aux phases des différentes sources S_0 S_1 S'_1 S_2 S'_2.

* *
*

Comme conclusion on peut dire que les rayons X, dont les applications d'ordre médical, sont bien connues, et qui ont permis la détermination d'un grand nombre de structures cristallines constituent actuellement une technique de choix pour la recherche de certaines structures moléculaires. Cette technique vient ainsi compléter de façon heureuse d'autres techniques utilisant les relations entre le rayonnement et la matière ou entre la matière et l'électricité telles que les spectres d'absorption visibles, ultra-violets et infrarouges, les spectres de Raman, la diffraction par les électrons, etc.

On arrive ainsi à une connaissance toujours plus approfondie de la matière grâce à des recoupements où collaborent de façon heureuse la physique et la chimie.

H. Volkringer,
Assistant à la Sorbonne.

JEUNESSE ET ÉVOLUTION

Les formes embryonnaires rappellent jusqu'à un certain point le type d'organisation ancestral du groupe auquel appartient l'espèce. L'idée est classique et il n'y a pas lieu de la discuter.

Après les stades embryonnaires plus ou moins complexes et plus ou moins protégés contre le milieu extérieur (Angiospermes, Mammifères) l'individu commence sa phase de jeunesse. Sans chercher de définition précise parfaitement inutile ici, appelons phase de jeunesse celle qui est antérieure à la maturité sexuelle. Ensuite vient l'état adulte.

La jeunesse montre l'évolution future.

Si, pendant ce développement de l'individu, on étudie l'influence sexuelle on peut dire qu'au début de l'existence elle est très importante puisque l'œuf est directement formé par les éléments sexuels, puis elle passe peu à peu au second plan et retrouve son importance au moment de la maturité.

Il est donc raisonnable de dire que le moment où l'organisme est le plus soustrait aux influences germinales est le stade de jeunesse[1]. Or, les botanistes admettent souvent que les organes sexuels représentent l'influence phylétique antérieure, le patrimoine héréditaire ancestral. Il est probable qu'une idée analogue peut être soutenue pour les animaux où la question est plus difficile[2]. Cette influence du passé serait donc forte lors des débuts embryonnaires et lors de l'état adulte. Elle serait minima dans la jeunesse. Si une période est favorable à des transformations c'est celle de jeunesse.

La tendance à la transformation évolutive serait surtout marquée à l'état juvénile; la maturité viendrait refreiner cet élan pour rapprocher des caractères ancestraux.

Avant de prendre les exemples végétaux qui sont les plus probants prenons des exemples plus près de nous. Ils sont moins nets et plus discutables mais ils illustrent bien l'hypothèse envisagée; examinons la vie d'un Chimpanzé, par exemple. Il est normal de dire que l'évolution des anthropoïdes se fait dans le sens du développement intellectuel. Il est très net que dans sa jeunesse le Chimpanzé est intelligent, apte à retenir et à comprendre, puis la maturité arrive et jette une sorte de voile sur cette activité, la bestialité ancestrale reprend le dessus.

Le Chimpanzé enfant paraît plus voisin de l'Homme, au point de vue intellectuel, que ne le sont les deux espèces à l'état adulte.

Durant sa vie embryonnaire, le Chimpanzé avait eu les caractères communs aux embryons de Mammifères indiquant les influences ancestrales à ce stade de son développement.

Les trois phases indiquées sont donc bien réalisées. Cet exemple particulier se rattache à l'idée séduisante que le perfectionnement intellectuel a peut-être des rapports avec la longueur relative de la jeunesse, et que l'Homme a une jeunesse prolongée.

Un autre exemple peut être fourni par le système pileux de l'Homme. Il est faible chez le jeune, il se développe à la maturité sexuelle. L'évolution vis-à-vis de ce caractère paraît être vers la disparition. L'opinion ci-dessus est donc vérifiée.

Dans un ordre d'idées tout différent, l'influence ancestrale lors de la mâturité sexuelle apparaît curieusement dans divers groupes; ainsi plusieurs Batraciens plus ou moins terrestres retournent à l'eau pour pondre, retrouvant à ce moment les habitudes ancestrales; inversement les Phoques devenus aquatiques mais d'origine terrestre retournent à terre pour élever leurs jeunes.

De même les plantes aquatiques ont en général, une reproduction de type aérien montrant le caractère ancestral à ce moment de leur existence.

Avant d'étudier les exemples végétaux, il faut ajouter quelques précisions pour mieux poser le problème.

Il faut s'attendre à des difficultés. Si la question était simple et évidente il y a longtemps que l'hypothèse formulée ci-dessus serait admise comme une des lois de l'évolution.

D'abord la phase de jeunesse au sens admis ici n'est pas nécessairement simultanée pour tous les caractères; d'autre part, il est bien évident que tous les caractères d'un jeune ne sont pas comparables. Certains sont la suite des caractères embryonnaires, d'autres montrent une transition continue vers le type adulte. Par exemple un têtard est sans doute encore au stade embryonnaire pour beaucoup de caractères, il peut être au stade de jeunesse pour d'autres.

1. Cf : Les formes de jeunesse et l'évolution future. *C. R. A. S.* t. CCIV, 1937-I, pp. 800-802. Paris.

2. On peut remarquer que les entomologistes recherchent de plus en plus les caractères de classification dans les organes reproducteurs, imitant les botanistes qui ont admis cette idée depuis longtemps.

Influence du degré d'évolution.

Le degré d'évolution atteint par le caractère considéré paraît fondamental pour la question qui nous occupe. On peut citer quelques cas chez les animaux :

Beaucoup n'admettront pas que l'Homme enfant soit plus intelligent que l'Homme adulte et que la maturité sexuelle amène une régression intellectuelle. On peut le discuter car l'enfant sans expérience, à cerveau non meublé fait peut-être plus preuve d'intelligence que l'adulte. Chacun connaît des enfants précocement brillants qui baissent au point de vue intellectuel ensuite. Par contre les plus remarquables à l'état adulte, donc sans doute les plus évolués, ont eu parfois des enfances normales et chez eux l'optimum de la jeunesse ne paraît pas réalisé.

Le terrain plus solide de la morphologie présente des faits intéressants.

Le système pileux de l'Homme cité ci-dessus présente nettement le type évolué dans la jeunesse. Chez les Cétacés l'évolution est plus poussée que chez l'Homme pour ce caractère puisque à l'état jeune l'Homme a un revêtement léger mais réel alors que le Cétacé n'en a pas. On peut donc admettre que, vis-à-vis de l'évolution du système pileux vers la disparition des poils, le Cétacé présente un type plus évolué.

A maturité sexuelle les poils ne se développent pas comme chez l'Homme. L'évolution du caractère est terminée chez le Cétacé, elle ne l'est pas chez l'Homme. La forme juvénile de l'Homme indique le sens de l'évolution future, celle du Cétacé n'apprend rien. Cela suggère une hypothèse plus complexe :

Quand l'évolution d'un caractère est terminée, le jeune et l'adulte ne sont pas différents vis-à-vis de lui.

Voilà de quoi expliquer la différence intellectuelle entre le Chimpanzé et l'Homme. Chez le

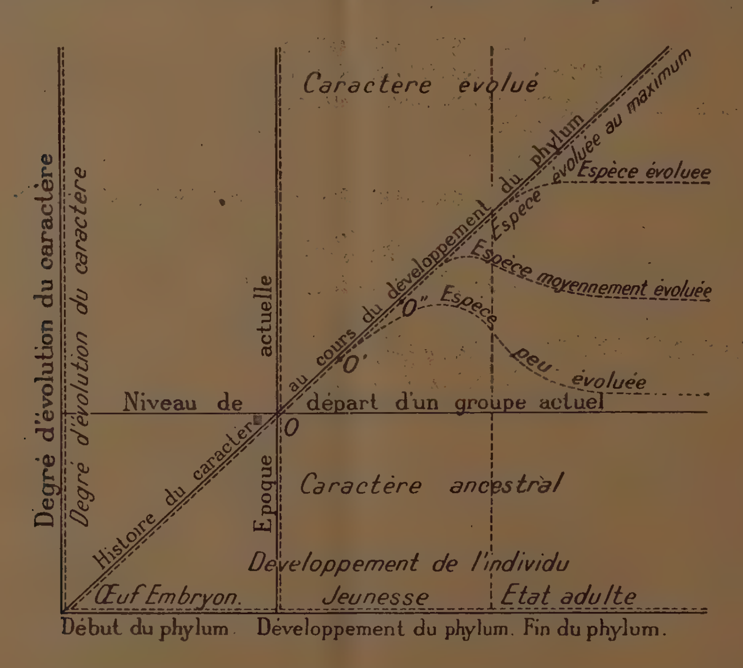


Fig. 1. — Superposition de deux graphiques pour montrer l'évolution d'un caractère dans un phylum et dans le développement de l'individu.

Graphique en trait plein et lettres droites.

Développement d'un caractère, au cours de l'évolution d'un phylum. Le point O représente l'état du phylum à l'époque actuelle, vis-à-vis du caractère étudié, au niveau moyen du début de la jeunesse des espèces.

Graphique en tirets et lettres italiques.

Développement de quatre espèces par rapport au caractère considéré. Les quatre espèces ont un développement embryonnaire analogue rappelant le caractère sous sa forme ancestrale A étant la formation de l'œuf fécondé et O la fin de la vie embryonnaire pour l'espèce peu évoluée.

L'espèce peu évoluée montre durant sa jeunesse une tendance à avoir le type évolué, puis elle regresse sous l'irradiation germinale.

L'espèce moyennement évoluée a une jeunesse moins différente de l'adulte.

L'espèce évoluée a une évolution continue du caractère de sa jeunesse à l'état adulte.

Les termes jeunesse et état adulte de l'axe horizontal s'appliquent à l'espèce la moins évoluée. Pour les autres la jeunesse peut commencer en O′, O″ etc.

premier l'évolution est loin d'être terminée, chez le second elle est très avancée. Elle n'est pas aussi complète chez les enfants à intelligence précoce que chez les autres.

Pour vérifier ces idées il faut s'adresser à des groupes très évolués.

Un premier exemple peut être fourni par les animaux parasites profondément transformés par le parasitisme et dont l'état adulte a atteint le maximum d'évolution vers la dégradation parasitaire.

Embryonnairement et dans les stades larvaires libres ces animaux sont généralement autotrophes et rappellent plus ou moins les caractères ancestraux du groupe. C'est à cet état qu'on étudie d'ailleurs leur parenté.

Puis, au stade de jeunesse, le besoin de parasitisme se manifeste et les transformations de l'individu se prolongent jusqu'à l'état adulte. Le jeune n'apprend rien sur l'évolution future de l'espèce. Comment évoluerait-elle? elle est si spécialisée que la seule évolution possible est la disparition.

Un autre exemple peut être pris chez des autotrophes très évolués, les Soles, par exemple. Elles sont embryonnairement symétriques, à l'état très jeune elles mènent une vie libre mais avant de se poser sur le sol où elles passeront la suite de leur vie on voit un des yeux changer de face et amener à un état analogue à l'état adulte.

L'évolution de ce caractère est terminée dans ce groupe, la transformation est continue chez la larve et la forme définitive est atteinte de bonne heure.

L'hypothèse indiquée ne peut donc rien apprendre quand le caractère a acquis l'évolution maxima pour l'espèce. L'étude des phases de jeunesse peut au contraire fournir quelque indication sur l'évolution future si l'adulte n'a pas le maximum d'évolution pour le caractère étudié.

Exemples botaniques.

Les meilleurs exemples sont ceux où existent des formes juvéniles vivant d'une vie analogue à celle de l'adulte. On ne pourra pas accuser le mode de vie d'avoir une influence particulière sur le jeune.

Le groupe des Conifères correspond bien à ce désir. On y trouve des types à formes de jeunesse très différentes de l'adulte (Pin), d'autres peu différentes (Sapin) d'autres très peu différentes (Pseudotsuga).

Le genre *Abies*.

On peut d'abord étudier le genre *Abies* (Sapin) exemple de conditions moyennes.

Depuis le remarquable mémoire de Mlle Flous[3] (1936) on possède un tableau du sens de l'évolution pour un grand nombre de caractères. L'absence totale d'exceptions donne une quasi-certitude de la valeur du sens adopté. On a donc là un matériel de choix pour une étude de ce genre : il y a des formes de jeunesse, le sens de l'évolution est connu. Il y a même mieux; au voisinage des organes reproducteurs les feuilles, par exemple, peuvent réaliser un type spécial. Il y a donc trois types : J : la feuille de jeunesse, S : la feuille de rameau stérile, F : la feuille de rameau fertile. On pourrait même ajouter la feuille de la flèche.

Selon l'hypothèse formulée au début de cet article, les premières feuilles formées sont soustraites au maximum à l'influence sexuelle. Celle-ci se trouve sans doute surtout dans le bourgeon terminal mais est certainement presque inactive durant les premiers temps. Quand elle peut commencer à faire sentir son influence, c'est sur la flèche; donc les feuilles de la flèche doivent être plus primitives que les feuilles de rameau stérile. Plus tard quand la maturité sexuelle se produit, le bourgeon terminal envoie dans les bourgeons des futurs rameaux fertiles une part d'influence sexuelle qui agit sur l'extrémité des rameaux fertiles. On voit ainsi les feuilles d'un rameau fertile d'autant plus primitives qu'on est plus près du cône.

Toutes ces idées sont vérifiées pour la morphologie des feuilles. La feuille épaisse courte et pointue paraît la plus primitive, c'est celle d'*A. Pinsapo* pour J., S. et F.; elle est réalisée sur la flèche et sur les rameaux fertiles d'*A. pectinata*, alors que le jeune et les rameaux stériles ont des feuilles plates et un peu échancrées.

La disposition en écouvillon ou en brosse est considérée comme plus primitive que la disposition pectinée. Flèche et rameaux fertile d'*A. pectinata* sont du premier type alors que le rameau du jeune et le rameau stérile sont pectinés.

Etudions la structure des feuilles pour voir si les raisonnements ci-dessus, trouvent une confirmation dans l'anatomie.

Les canaux sécréteurs de la feuille sont marginaux dans le type évolué, centraux dans le type primitif.

Dans un Sapin primitif comme *A. Pinsapo*, du Sud de l'Espagne on trouve pour la position des canaux sécréteurs[4], par exemple, J. évolué, S. pri-

3. Classification et évolution d'un groupe d'Abiétinées. (*Thèses Sciences Toulouse* 1936 et *Travaux du Laboratoire forestier de Toulouse*).

4. Les documents anatomiques sont empruntés à l'ouvrage non encore achevé : Mlle Viguié et H. Gaussen : Révision du Genre *Abies*. *Travaux du Laboratoire forestier de Toulouse* 1928-1929, 386 p. et *Bull. Soc. hist. nat. Toulouse* 1928, 1929.

mitif, F. primitif. Chez *A. pectinata* de nos montagnes plus évolué, on constate : J. évolué, S. évolué, F. primitif. Enfin chez *A. bracteata* du Mt. Sta Lucia en Californie très évolué pour ce caractère on note : J. évolué, S. évolué, F. évolué.

Dans le premier cas, J annonçait le sens de l'évolution, dans le second, J. et S. ont évolué mais l'irradiation sexuelle conserve le caractère primitif à F., dans le troisième l'évolution a triomphé de l'irradiation sexuelle et F. elle-même est évoluée par ce caractère.

Le jeune renseigne sur l'avenir dans le premier cas, il ne renseigne pas plus que l'adulte dans le second, il n'apprend rien dans le troisième. C'est ce qui a été dit pour les animaux, mais ici c'est plus net et mieux établi.

lepis jeune dont les canaux sont marginaux et fut désigné sous le nom de *A. brachyphylla*. L'adulte a les canaux centraux.

Dans le genre *Abies* l'évolution du caractère considéré n'est pas terminée pour toutes les espèces. Vis-à-vis de ce caractère des canaux, le genre *Pseudotsuga* par exemple, est complètement évolué, la feuille de jeunesse n'y apprend rien.

Le Genre *Pinus*.

Les exemples ci-dessus sont relativement simples. Le Genre *Pinus* (Pin) présente des formes de jeunesse bien plus complexes en relation avec le caractère très primitif de ce genre dans le groupe des Pinacées. Si l'évolution se fait du genre Pin vers le genre Sapin, le jeune Pin doit

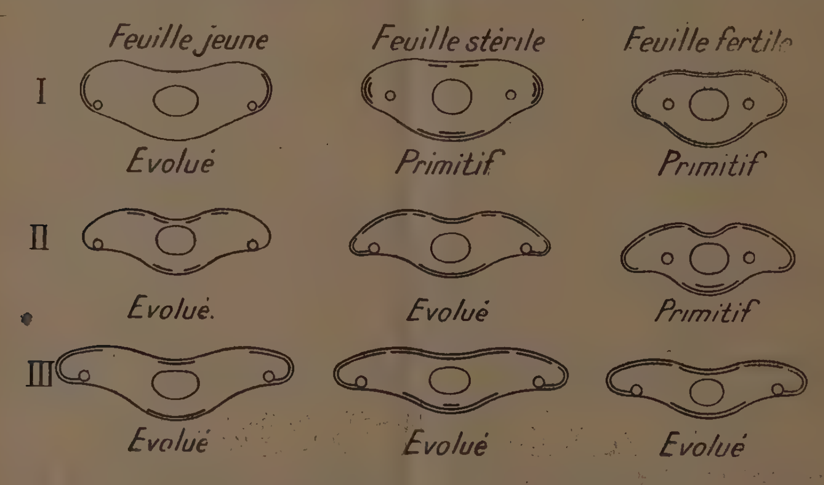


Fig. 2. — Sections transversales de feuilles d'*Abies* montrant la position des canaux sécréteurs. I : *A. Pinsapo* ; — II : *A. pectinata* ; — III : *A. bracteata*.

On peut prendre un autre exemple chez *Abies firma*. La forme juvénile est assez différente de l'adulte pour que plusieurs auteurs étudiant du matériel d'herbier aient fait deux espèces distinctes dans cet arbre japonais.

Les feuilles jeunes sont plus longues, plus échancrées que les adultes, ont moins de stomates, ont des canaux marginaux au nombre de deux alors que les feuilles adultes ont des canaux centraux et parfois quatre canaux dont deux marginaux et deux centraux.

Tous ces caractères des feuilles jeunes sont plus évolués que ceux de l'adulte, vérifiant l'hypothèse formulée ci-dessus. Ici, comme pour *A. Pinsapo*, l'évolution est loin d'être terminée et la feuille jeune fournit de précieuses indications sur le sens de cette évolution.

Les mêmes faits se retrouvent chez *A. homo-*

ressembler davantage à un Sapin que l'adulte. C'est bien ce qu'on observe.

Feuilles.

Considérons d'abord les caractères des feuilles dans leur morphologie et leur anatomie.

Il semble bien établi que les feuilles isolées sur rameau long caractérisent le type évolué et que les feuilles groupées sur les rameaux nains sont un type primitif. Or, le jeune Pin a des feuilles simples sur rameau long indice de la disposition évoluée alors que plus tard apparaissent les rameaux nains à feuilles groupées. Le jeune Pin ressemble donc bien à un Sapin.

Le caractère évolué des feuilles de jeunesse se retrouve dans l'anatomie. Par exemple chez *P. canariensis* la feuille de jeunesse est à faisceaux soudées, peu pourvue de sous-épiderme, ce sont des caractères évolués.

Sous l'influence des blessures, les cellules du voisinage se dédifférencient et reprennent le type de jeunesse; ainsi chez plusieurs Pins réapparaissent les feuilles isolées simples finement dentées naissant directement sur le rameau. Dans les conditions précaires des serres ou de climats défavorables on voit souvent *P. canariensis* ou *P. Pinea* fournir ainsi des rameaux du type de jeunesse ressemblant à des rameaux de Sapin ou de *Pseudotsuga*. Les feuilles y ont une structure intermédiaire comme l'a vu BARGUES (1929).

Rameaux végétatifs.

Ceci amène à considérer les rameaux. L'évolution admise par Mlle FLOUS et montrée par les documents paléontologiques, pour l'appareil végétatif 1° part du type complexe : rameau nain à nombreuses feuilles, rameau demi-court portant des rameaux nains, rameau long (réalisé chez les Pins primitifs) 2° passe à un type : rameau nain monophylle, rameau demi-court portant les rameaux nains, rameau long (réalisé chez le Pin monophylle ou le Cèdre), 3° puis à un type plus simple : rameau long à feuilles isolées (réalisé chez le Sapin, l'Epicea, le Pseudotsuga, etc.).

Le Pin jeune présente nettement le type 3° évolué. Puis les feuilles simples ont une tendance à régresser à l'état d'écaille et à leur aisselle naissent des rameaux nains. Plus tard la ramification présente les deux types : rameaux demi-courts et rameaux longs amenant au type 2° ou 1°.

Rameaux reproducteurs.

Les cônes apparaissent comme des rameaux demi-courts munis de rameaux nains naissant à l'aisselle de bractées. L'écaille apparaît comme un rameau nain ou une feuille de rameau nain. Le voisinage des éléments sexuels crée des formes qui sont particulièrement primitives. On pourrait avec quelque hardiesse en déduire que l'écaille est une disposition plus primitive que la feuille aciculaire. La présence de feuilles squamiformes succédant dans le jeune âge du Pin aux feuilles aciculaires vient confirmer cette manière de voir.

La question du cône permettra de pousser plus avant la question de l'irradiation germinale (voir plus loin).

Autres exemples.

Il est utile de montrer encore quelques confirmations des hypothèses formulées ci-dessus.

L'influence retardatrice des cellules sexuelles se montre pour les organes reproducteurs des Conifères. Sauf peut-être chez l'If, le cône correspond à un rameau demi-court portant des rameaux nains. Chez *Pseudotsuga* pourtant très évolué il n'y a plus de rameaux nains ni demi-courts dans l'appareil végétatif, ils persistent encore dans le cône. Notons que chez les Cèdres et les Sapins le rameau nain du cône (écaille) est caduc comme le rameau nain végétatif du Pin. Le rameau nain du cône de Pin (écaille) est en général persistant, ce serait un caractère plus primitif encore.

La série serait :

Rameau nain en écaille persistante (cône de Pin, Epicea, etc.); rameau nain en écaille plus ou moins caduque (cône de Cèdre); rameau nain en écaille très caduque (cône de Sapin); rameau nain plurifolié caduc (Pin); rameau nain unifolié caduc (Pin monophylle ou Cèdre); rameau nain unifolié très caduc (Mélèze); pas de rameau nain (rameaux stériles de Sapin, etc.).

Sur les rameaux longs la série serait :

Ecaille de rameau (Pin); feuille aciculaire persistante (Sapin, Epicéa, Pin jeune); feuille aciculaire caduque (Mélèze).

Cette question d'écailles et de feuilles aciculaires amène à considérer ce qui se passe chez les Conifères à feuilles squamiformes.

Un type intermédiaire est fourni par *Cryptomeria japonica*. Les feuilles adultes sont épaisses décurrentes mais nettement aciculaires, les feuilles juvéniles sont longuement aciculaires et plates, caractères plus évolués.

Libocedrus decurrens dont les feuilles adultes sont squamiformes a des feuilles de jeunesse plates et aciculaires. Une forme intermédiaire existe entre les deux types extrêmes.

Chez les Genévriers, certains ont des feuilles aciculaires chez l'adulte d'autres des feuilles squamiformes. Après tout ce qui a été dit, ci-dessus on peut admettre que la forme aciculaire est évoluée. Les Genévriers qui l'ont à l'état adulte ont terminé leur évolution pour ce caractère. On peut donc prévoir une forme de jeunesse analogue à l'adulte; c'est bien ce qui se passe.

Dans le second groupe, au contraire, la forme de jeunesse est aciculaire indiquant l'évolution future.

Jeunesse et évolution d'un organe.

Au lieu de considérer la genèse d'une plante entière, on peut le faire pour une de ses parties, par exemple l'appareil reproducteur lui-même. Dans un cône de Pin l'influence germinale est évidemment fondamentale mais il est logique d'admettre que le moment où elle est le moins active c'est à la floraison car les cellules sexuelles ne sont pas encore bien formées. La partie du cône qui reçoit le moins d'action germinale est la

bractée, car l'action germinale se concentre dans l'écaille. Or, durant la jeunesse du cône, à l'état de fleur, la bractée est presque égale à l'écaille, le rapport des tailles est presque l'unité. Plus tard, à maturité, l'écaille a fortement grandi et la bractée ne s'est pas développée avec le reste du cône.

Dans les genres plus évolués : *Abies* ou *Pseudotsuga* on voit la bractée grandir et demeurer aussi grande ou plus grande que l'écaille. Chez *A. bracteata* elle devient même considérable. Le type du cône jeune de Pin où la bractée était relativement plus grande que chez l'adulte, indiquait donc l'évolution future dans cet organe. La bractée, squamiforme sous l'emprise germinale, se développe en feuille quand cette emprise faiblit chez les espèces évoluées.

Dans la genèse d'une feuille d'arbre adulte on peut retrouver un certain parallélisme avec l'histoire de l'arbre lui-même. Ainsi CHAUVEAUD (1904) a montré que le faisceau libéro-ligneux est d'abord du type à un seul faisceau : haploxylon, puis quand la feuille se développe il se divise en deux chez les espèces diploxylon, par disparition du liber puis du bois médians. La forme diploxylon est primitive. On peut donc dire que la feuille commence par le type évolué puis revient au type primitif chez les espèces peu évoluées par ce caractère.

Ces questions de genèse des organes sont très délicates et cet exemple a été cité a titre indicatif pour montrer l'intérêt possible de l'hypothèse envisagée.

Les cotylédons.

Dans tout ce qui précède, il n'a pas été question de la structure du cotylédon. *A priori* il est nécessaire d'être prudent à son sujet car des souvenirs embryonnaires ou des nécessités mécaniques de la vie dans une graine donnent souvent à cet organe des caractères sans rapports avec les organes qui se formeront plus tard.

La structure sera donc sans doute plus instructive que la forme. Voici quelques renseignements sur l'anatomie.

Dans les exemples étudiés par DANGEARD (1892) par exemple, on voit chez *Pinus Pinea* un cotylédon haploxylon, sans sous-épiderme avec deux canaux résinifères : caractères très évolués. Chez *Pinus Laricio* c'est la même chose, les caractères sont encore plus évolués par l'absence de canaux sécréteurs.

Chez *Larix europaea* DAGUILLON (1890) trouvait deux canaux sécréteurs, DANGEARD n'en trouve pas, HEMPEL et WILHELM (1889) en trouvent deux, on est donc au seuil de l'apparition des deux canaux. Cela confirme l'idée d'une disposition évoluée chez les cotylédons mais il est possible que ce soit simplement que les canaux sécréteurs se forment tard dans le développement.

Les impossibilités mécaniques, les objections possibles.

Un autre aspect de la question est présenté par la loi de croissance de taille, une des lois les moins contestées parmi les lois de l'évolution. On ne peut pas penser qu'un jeune puisse être plus grand que l'adulte, mais si on reporte la question sur la croissance et non sur la taille on constate une bonne vérification. Chez l'Homme, par exemple, la croissance se fait surtout avant la maturité sexuelle et celle-ci la ralentit fortement et bientôt la supprime. Les races de grande taille ont en général une maturité sexuelle plus tardive.

Cette idée est connue depuis longtemps pour les arbres. Ceux qui fructifient de bonne heure sont en général petits, ceux qui deviennent très grands fructifient tard.

Ainsi les Pins, en moyenne nettement plus petits que les Sapins, fructifient plus tôt [5].

La loi est donc vérifiée dans sa partie compatible avec les lois mécaniques.

De même il ne semble pas fréquent que lorsqu'un organe évolue vers la différenciation, le jeune ayant cet organe très différencié, le voie se dédifférencier en passant à l'âge adulte. D'ailleurs l'évolution se fait très souvent vers la simplification et il est compatible avec les lois mécaniques de voir une disposition complexe (primitive) chez l'adulte succéder à une disposition plus simple (évoluée) chez le jeune.

Ici se pose la principale objection aux hypothèses envisagées ci-dessus : Si l'évolution dans un groupe se fait vers la simplification, la ressemblance entre un stade de jeunesse et le type évolué n'est-elle pas qu'une coïncidence, le jeune étant normalement moins compliqué que l'adulte ?

Cette remarque est sans doute fondée pour quelques cas mais on ne voit pas pourquoi les canaux de la feuille de jeunesse d'*Abies Pinsapo* sont marginaux et de la feuille adulte centraux. Dans ce cas une disposition n'est pas plus simple que l'autre.

En quoi est-il plus simple qu'une bractée de cône soit plus longue par rapport à l'écaille dans la jeunesse du cône qu'à sa maturité ? En quoi est-il plus simple que la feuille de jeunesse d'*Abies*

5. Il est curieux de constater que les Pins moins évolués croissent plus vite dans leur jeunesse que les Sapins destinés à avoir une taille plus élevée. C'est l'analogue du Chimpanzé dont l'intelligence est plus précoce que celle de l'Homme qui est pourtant destiné à un meilleur développement intellectuel.

firma soit bifide alors que celle de l'adulte est simplement échancrée dans les rameaux stériles et pointue dans les rameaux fertiles? En quoi est-il plus simple que chez le *Libocedrus* la feuille de jeunesse soit en aiguille et la feuille adulte en écaille? En quoi est-il plus simple que le liber et le bois médians formés dans la jeunesse d'une feuille de Sapin se résorbent pour donner deux faisceaux libéro-ligneux?

Je crois que cette objection, peut-être valable en quelques cas, par exemple pour les cotylédons, ne supprime pas la généralité de l'hypothèse envisagée.

Conclusion.

En résumé : pour un groupe clairement élucidé comme les Pinacées et même les Conifères, le caractère évolué des formes de jeunesse paraît bien établi. Il y a un fil directeur très précieux pour les études évolutives.

Dans les exemples zoologiques, cette hypothèse paraît aussi vérifiée dans un certain nombre de cas. On peut la formuler de la façon suivante :

Un caractère susceptible d'évolution apparaît plus évolué chez le jeune que chez l'adulte. Le jeune indique donc le sens de la future évolution. Quand le caractère a atteint dans l'espèce son évolution maxima, le jeune n'apprend rien à son sujet. Quand le caractère évolué est plus complexe que le caractère primitif, ce qui est rare à l'intérieur d'un groupe, son apparition n'est pas possible chez le jeune mais celui-ci manifeste quelque tendance qui l'annonce.

H. Gaussen.
Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

A PROPOS DES ANTIMONITES ET DU TÉTROXYDE D'ANTIMOINE

Lorsqu'on traite un oxyde d'antimoine par de la potasse ou de la soude caustique, il se dissout pour donner naissance, selon le cas, à un antimonite ou à un antimoniate alcalin.

$$Sb_2O_3 + 2\ KOH = 2\ SbO_2K + H_2O$$
$$Sb_2O_5 + 2\ KOH = 2\ SbO_3K + H_2O$$

La réaction semble simple, mais il faut pour obtenir cette dissolution un très grand excès d'alcali. Dans le cas de la dissolution du tétroxyde d'antimoine dans la potasse caustique, il faut environ 65 fois la quantité théorique. Il est donc à présumer que cette dissolution n'est pas une simple réaction chimique entre l'oxyde et l'alcali, mais qu'elle s'accompagne d'autre phénomènes que nous nous efforcerons de dégager de cette étude.

D'autre part, nous savons que lorsqu'on précipite par un acide, la solution aqueuse d'un sel d'antimoine soit trivalent soit pentavalent, on obtient un précipité qui contient, outre l'oxyde correspondant, une quantité d'eau. De nombreux auteurs ont cru avoir ainsi préparé les hydrates d'antimoines. Jander et Simon ont démontré que cette eau ne faisait pas partie de la molécule de soi-disant hydrate ainsi préparé, mais était de l'eau d'adsorption fixée sur la molécule d'oxyde. La teneur en eau dépend de la température à laquelle s'est faite la précipitation. L'étude de cette précipitation a été faite pour Sb_2O_3 par Simon et Poehlmann et par Jander et Simon pour Sb_2O_5. Nous nous sommes livrés, dans l'étude présente, à l'examen des hydrates de Sb_2O_4 auxquelles nous avons étendu à peu près tous les travaux faits par les auteurs cités ci-dessus et par nous-mêmes pour Sb_2O_3 et Sb_2O_5.

Les travaux exposés se diviseront comme suit :

1° Essais de formation des antimonites et des antimoniates alcalins et dérivés du tétroxyde par dissolution dans KOH et NaOH.

2° Essais de formation des antimonites et antimoniates alcalino-terreux et dérivés du tétroxyde par traitement au four électrique.

3° Démonstration qu'il n'existe pas d'hydrate défini du tétroxyde et rapprochement de ces résultats avec ceux obtenus par Jander et Simon, Simon et Poehlmann pour les hydrates de Sb_2O_3 et de Sb_2O_5.

a) Obtention des hydrates;

b) Hydratation et déshydratation de Sb_2O_4 sur l'acide sulfurique et interprétation des courbes;

c) Alcoïlation de Sb_2O_4 par un mélange alcool-glycérine et interprétation des courbes.

d) Essais d'isolement d'un hydrate par la méthode à l'acétone de Willstatter.

Mode opératoire de dissolution des oxydes d'antimoine dans les alcalis.

Le montage comprend :

1° Une éprouvette contenant de l'eau distillée, placé dans le thermostat.

2° Trois éprouvettes dans lesquelles se fait la

dissolution. Elles sont reliées entre elles par des tubes plongeurs et l'air y circule par aspiration à la trompe. Il passe au préalable dans deux flacons laveurs contenant une solution de potasse pour absorber CO_2. L'ensemble est plongé dans un thermostat réglé à 40°. Nous avons toujours mis en œuvre 1 gr. d'oxyde et 100 cc. de solution alcaline. L'antimoine dissous a été dosé par électrolyse.

Dissolution du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 *dans les alcalis.*

Dans la potasse caustique :

grs de KOH dans 100 cc. de solut.	Sb_2O_3 dissous en grammes
0,560	0
1,152	0,0031
3,841	0,0148
5,742	0,0799
7,683	0,1333
11,524	0,2784
15,366	0,4445
19,208	0,6252
24,049	0,8477
KOH fondu	1,0000

Dans la soude caustique :

grs de NaOH dans 100 cc. de solution	Sb_22O_3 dissous en grammes
0,400	0,
0,560	0,0047
1,913	0,0261
3,922	0.1371
5,980	0,2453
7,072	0,3133
10,501	0,5113
14.144	0,7261
17,682	0,9542
NaOH fondu	1,0000

Dissolution du tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4,

dans la potasse caustique :

grs de KOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_4 dissous en grammes
15,366	0,0123
23,049	0,0148
35,391	0,0167
72,963 (saturation)	0,0189
KOH fondu	0,0200

Dissolution du pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5.

dans la potasse caustique :

grs de KOH dans 100 cc. de solution	Sb_2O_5 dissous en grammes
15,366	0,0113
23,049	0 0136
29,401	0,0157
35,391	0,0173
72,963 (saturation)	0,0173
KOH fondu	1,0000

L'examen de ces courbes nous montre que le trioxyde d'antimoine est facilement soluble dans la soude et la potasse, les courbes sont semblables et sont, dans les deux cas, du même ordre de grandeur. Mais pour arriver à dissoudre notre oxyde il faut un excès énorme d'alcali. En effet la réaction théorique

$$Sb_2O_3 + 2\ KOH = 2\ SbO2K + H_2O$$
$$291{,}6 \quad 2 \times 56 \quad 2 \times 192{,}95 \quad 18$$

nous montre que pour dissoudre un gramme de trioxyde d'antimoine, il faut théoriquement

$$\frac{112}{291{,}6} = 0{,}383 \text{ grammes de KOH.}$$

Pratiquement il en faut 25 grammes soit 63 fois plus. Que se passe-t-il donc ?

Nous savons que l'oxyde Sb_2O_3 est très peu soluble dans l'eau. Dès lors le peu qui s'y dissout selon l'équation réversible

$$Sb_2O_3 + nH_2O \rightleftarrows Sb_2O_3\ nH_2O$$

est complètement dissocié et comme ce corps peut agir tantôt comme base, tantôt comme acide il s'ionisera dans notre cas comme un acide et donnera naissance à un acide inconnu à l'état libre, très faible, monobasique de formule

$$(HO)_2 \rightleftharpoons SbO^- + H^+$$

qui, perdant une molécule d'eau

$$(HO)_2 = SbO^- + H^+ O = Sb - O^- + H^+ + H_2O$$

donnera l'acide méta-antimonique auquel correspondent des antimonites, cet acide lui non plus n'est pas connu à l'état libre. C'est cet acide qui, au fur et à mesure de sa formation, agit sur KOH pour former l'antimonite de potassium.

Dissolution du pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 dans les alcalis.

Nous n'avons fait que la dissolution dans KOH. Les chiffres obtenus (voir tableau) nous montrent que Sb_2O_5 est très peu soluble dans les solutions de potasse caustique même concentrées et qu'il ne se dissout complètement que dans KOH pur à la fusion.

Que pouvons nous conclure de ces faits ?

Que la dissolution de Sb_2O_5 se fait selon un mécanisme différent de celle de Sb_2O_3, qu'elle n'est pas une réaction d'ions mais bien une réaction chimique simple entre l'oxyde et l'alcali.

$$Sb_2O_5 + 2\ KOH = 2\ SbO_3K + H_2O$$

En effet, si nous prenons soin de bien fondre notre potasse dans un creuset d'argent pour le déshydrater complètement avant d'y ajouter le pentoxyde d'antimoine, nous constatons après cette ajoute que le pentoxyde s'y dissout parfaitement bien. Or, ici il ne peut pas être question de la formation d'un acide antimonique puisqu'il

n'y a pas d'eau en présence. L'eau qui se forme dans la réaction est expulsée au fur et à mesure de sa formation. C'est donc à une réaction chimique simple que nous avons à faire. Elle se produit déjà mais très faiblement dans les solutions très concentrées de potasse caustique ainsi que nos chiffres l'indiquent.

Les courbes montrent donc que :

1° La formation des antimonites dépend du *p*H du milieu;

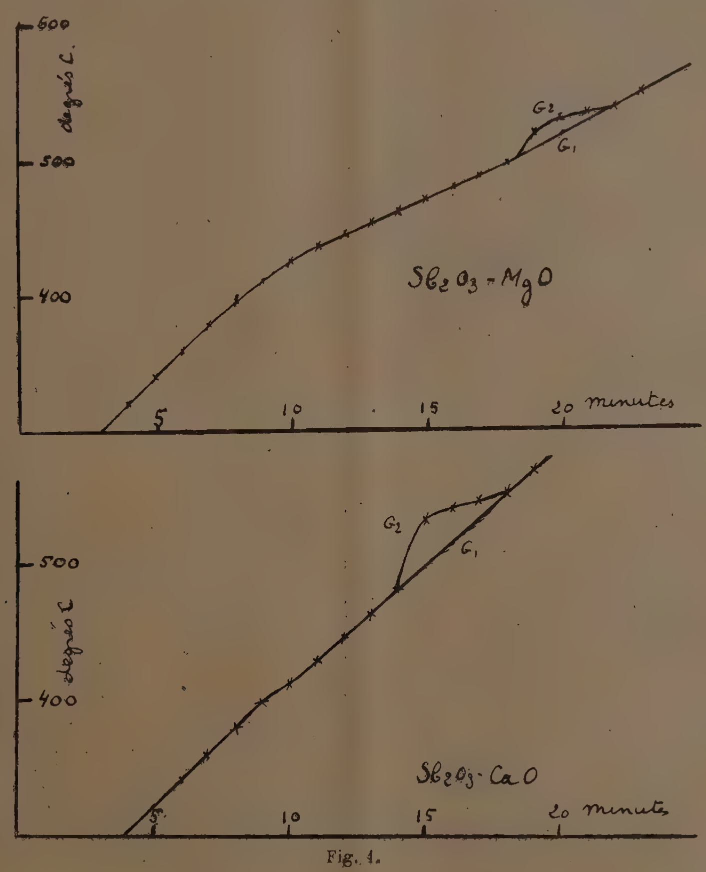


Fig. 1.

2° Qu'il y a formation de la réaction inverse lorsque la concentration en ions OH est insuffisante.

3° Pour les antimoniates il y a combinaison chimique directe; cette réaction se produit aussi pour les antimonites en l'absence d'eau.

En ce qui concerne le tétroxyde nous voyons qu'il y a dissolution minime en solution même très concentrée et dissolution complète dans KOH fondu; mais ce qui distingue Sb_2O_4 de Sb_2O_5 dans le cas présent c'est le fait suivant :

Dissolvons d'une part Sb_2O_4, d'autre part Sb_2O_5 dans KOH fondu.

Reprenons séparément les deux masses refroidies. L'antimoniate de potassium se dissout parfaitement et donne une solution limpide tandis que le tétroxyde se reprécipite partiellement en donnant une liqueur surnagente contenant des particules colloïdales de tétroxyde hydraté.

⁂

Il importe à présent de voir s'il est possible d'obtenir des antimonites alcalino-terreux. Pour ce faire nous avons fait usage d'un four composé d'un cylindre en porcelaine fermé à une extrémité chauffé par un enroulement électrique et bouché à la partie ouverte par un bouchon en porcelaine. Ce dernier est percé de deux trous dans lesquels passent deux cannes pyrométriques. Une des cannes est introduite jusqu'au fond du four et plonge ainsi dans le mélange des oxydes d'antimoine et alcalino-terreux, l'autre canne est introduite au 3/4 de la hauteur du four de façon à être bien au-dessus du mélange. Chaque canne est reliée à un galvanomètre. L'opération consiste à chauffer le four progressivement en manœuvrant

le rhéostat de chauffage de telle manière que la progression du chauffage soit aussi continue que possible et suffisamment lente pour que les deux galvanomètres indiquent la même température. On note la température de minute en minute. L'augmentation brusque de la température indiquée par le galvanomètre relié au couple plongent dans le mélange, indique que les oxydes viennent d'entrer en réaction (voir fig. 1).

Interprétation des courbes obtenues. Il s'est donc formé une combinaison qui a donné naissance probablement à un composé nouveau. Reprenant par l'eau la masse refroidie on peut doser dans l'insoluble CaO et Sb_2O_3 ou MgO qui n'ont pas réagit. Tammann qui a fait des essais analogues trouve CaO = 91,78 % et Sb_2O_3 = 86,20 % la proportion de corps ayant réagit est de 2,5/3,03. Dans le cas de MgO. La réaction est beaucoup plus faible Tammann trouve 0,0349 m^2 MgO et 0,034 m^2 Sb_2O_3 nous avons trouvé 0,0356 mol. MgO et 0,0353 mol. Sb_2O_3 la réaction se déclanche vers 500°. Nous avons ensuite essayé d'isoler l'antimonite de calcium formé. Cela nous fut impossible car si on concentre la solution pour le cristalliser il se décompose en régénérant Sb_2O_3 hydraté cette fois.

Etude du chauffage des mélanges de Sb_2O_3 et CaO.

Nous avons étudié :

1° L'influence des quantités de réactifs en présence;

2° L'influence de la température.

3° L'influence de la durée de chauffage.

***

1° Influence des quantités de réactifs en présence.

Nous avons procédé à deux séries d'essais; l'une avec une molécule-gramme de Sb_2O_3 mise en présence de 2,3 ou 4 molécules-grammes de CaO; l'autre avec 1 molécule-gramme de CaO mise en présence de 2,3 ou 4 molécules-gramme de Sb_2O_3.

A l'examen de ces chiffres nous pouvons remarquer que :

1° Un excès de l'un ou de l'autre oxyde favorise la formation d'une quantité plus grande d'antimonite de calcium.

2° Le rapport des quantités d'oxydes en mélange semble être dans ce cas de 4 à 1.

3° Le rendement optimum est donné par le mélange équimoléculaire puisque le rapport des poids d'oxyde ayant réagis à ceux mis en œuvre est le plus grand.

Influence de la température sur le rendement de la réaction :

Température	Grs de Sb_2O_3 ay. réagi	Grs de CaO ay. réagi	Mol. gr. % de Sb_2O_3 ay. réagi	Mol. gr. % de CaO ay. réagi
550	0,384	0,0595	13,18	10,80
600	0,396	0,0596	13,60	10,81
650	0,409	0,0604	14,01	11,00
700	0,400	0,0601	13,78	10,94
750	0,324	0,0546	11,10	9,90

Ces chiffres permettent de constater que c'est aux environs de 650° que la réaction est la plus complète et que la stabilité du corps qui prend naissance s'étend jusqu'à 700°) :

Influence de la durée de chauffage (température 650°) :

Temps (minutes)	Grs de Sb_2O_3 ay. réagi	Grs de CaO ay. réagi	Mol. gr. % de Sb_2O_3 ay. réagi	Mol. gr. % de CaO ay. réagi
5	0,407	0,0608	13,99	11,02
10	0,416	0,0609	14,30	11,03
15	0,431	0,0617	14,80	11,19
20	0,433	0,0621	14,85	11,13
25	0,430	0,0623	14,82	11,15
30	0,435	0,0620	14,86	11,13

En résumé les conditions optima de réaction sont : mélange équimoléculaire des oxydes, chauffage à 650° pendant au moins 15 minutes.

De toutes les analyses effectuées, il ressort que les quantités réagissantes de Sb_2O_3 et CaO ne sont pas équimoléculaires. Il y a, en effet, toujours un peu plus de Sb_2O_3 qui réagit que de CaO, et ce dans la proportion d'environ 1,35 à 1, autrement dit de 4 à 3. Dès lors deux hypothèses sont en présence :

Nb de mol. g. Sb_2O_3	Nb de mol. g. CaO	Grs de Sb_2O_3	Grs de CaO	Gr. de Sb_2O_3 ay. réagi	Gr. de CaO ay. réagi	Frac. mol. Sb_2O_3 ay. réagi	Frac. mol. gr CaO ay. réagi	% en p. de corps ay. réagi
1/100	2/100	2,916	1,12	0,382	0,0578	13,11	10,33	10,9
1/100	3/100	2,916	1,68	0,388	0,0601	13,29	10,67	9,7
1/100	4/100	2,916	2,24	0,416	0,0610	14,24	11,05	9,5
2/100	1/100	5,832	0,56	0,430	0,0612	14,40	11,15	7,7
3/100	1/100	8,748	0,56	0,442	0,0619	15,17	11.21	5,4
4/100	1/100	11,644	0,56	0,440	0,0616	15,16	11,09	4,4

1° 8 molécules de Sb_2O_3 réagissent sur 6 de CaO en deux temps :

$$4Sb_2O_3 + 4CaO = 4(SbO_2)^2Ca$$
$$4Sb_2O_3 + 2CaO = 2Sb_4O^7Ca.$$

Ce dernier corps, tout à fait indéterminé, devrait avoir son antimoine tétravalent.

2° Il n'y a pas de réaction entre les oxydes d'antimoine et de calcium, nous avons observé un simple phénomène de dissolution.

La résolution de ce problème peut être demandée aux rayons X et on trouvera ci-dessous les résultats de nos essais.

h = constante de Planck = $6{,}55.10^{-27}$;
M = masse de l'électron ;
C = vitesse de la lumière.

La lampe est à anticathode de molybdène. λ de la radiation K du molybdène = 0,71 ä.

Constantes de CaO et Sb_2O_3 trouvées dans les tables :

CaO : ä = 4,799 (Erich Rumpf. Ann. physik 1928-87-595).

Sb_2O_3 ä = 11,14 (Dehlinger et Glocker. Zeits. fur anorg. chemie 1927-165-41).

ä exprime en Angstroem (10^{-8} cm) les dimensions des arêtes de la maille cristalline du corps envisagé. Dans notre cas, les deux oxydes appartiennent au système cubique.

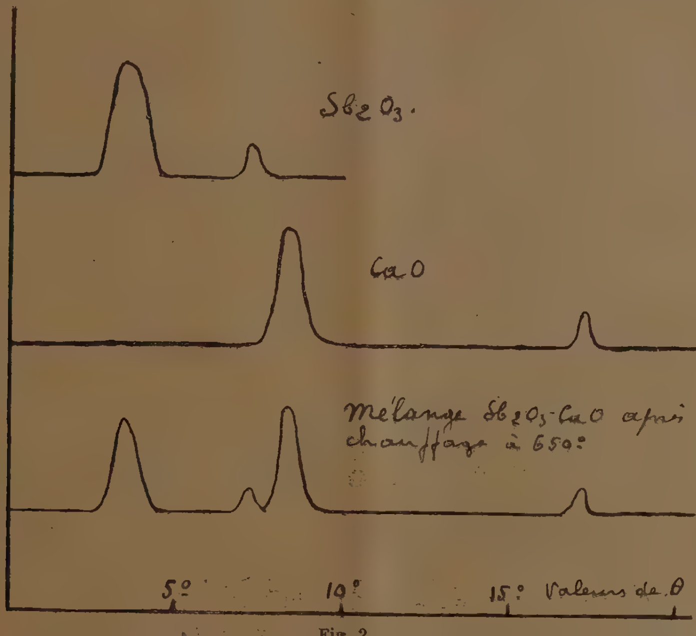


Fig. 2

Examen des produits chauffés à l'aide des rayons X.

RAPPEL : On sait que lorsqu'une radiation monichromatique primaire provenant d'une lampe à rayons de Röntgen est diffusée par une substance se trouvant dans son chemin elle se partage en deux radiations qui se traduisent dans le spectre par l'existence de deux lignes une ligne non modifiée, dont la longueur est celle de la radiation primaire, et une ligne modifiée dont la longueur d'onde est plus grande que celle de la radiation primaire.

On démontre que l'accroissement de longueur d'onde $\lambda - \lambda_0$ de la ligne modifiée est lié à l'angle Θ de la direction incidente avec la direction du faisceau diffusé par la relation :

$$\lambda - \lambda_0 = \gamma (1 - \cos\theta) \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{h}{M - C} = 0{,}0242\ ä$$

Cette valeur est liée à celle de l'angle Θ par la relation

$$a \sin\theta = n\lambda.$$

Pour voir si nous avions affaire à un composé réellement différent et caractéristique, il suffit d'examiner les produits après chauffage au four et voir si nous obtenons de nouvelles radiations.

La figure 2 donne le résultat de nos essais.

Le premier graphique représente le spectre X de Sb_2O_3 pour la raie K du molybdène. Nous observons deux maxima pour = 3°39 et pour = 7°18. Ces angles donnent respectivement comme valeurs de leurs sinus 0,0637 et 0,127. Sachant que

$$a = \frac{\sin\theta}{n\lambda}$$

nous tirons de cette formule les valeurs $a = 11{,}14$ et 11,18 valeurs qui correspondent bien avec celle de 11,14 trouvée dans les tables.

Le deuxième graphique représente le spectre X de CaO. Les maxima observés se trouvent aux valeurs $\Theta = 0°30$ et $17°20$. Les valeurs des sinus correspondants sont respectivement de 0,148 et 0,298.

Appliquant la formule ci-dessus on trouve $a =$ 4,795 et 4,798 valeurs en bonne concordance avec celles de 4,799 citée ci-dessus.

Le troisième graphique, enfin, représente le spectre X du mélange équimoléculaire Sb_2O_3 — CaO ayant subi au four un traitement dans les conditions les plus favorables déterminées plus haut, c'est-à-dire chauffage à la température de 650° pendant 15'. L'examen s'est fait immédiatement à la sortie du four.

L'examen du graphique obtenu ne révèle aucune autre raie que celles des constituants du mélange initial. Aucune nouvelle maille cristalline ne s'est formée, aucune n'a été modifiée.

Nous devons forcément en conclure à la non-existence ici d'antimonites alcalino-terreux.

Il est donc à présumer que ces corps ne peuvent exister que dans des conditions toutes spéciales, c'est-à-dire en solution alcaline.

Ils ne subsistent en solution concentrée qu'en présence d'un excès d'ions OH apportés par la soude ou la potasse caustique. Ils se comportent exactement comme les antimonites alcalins et la théorie émise sur leur stabilité leur est applicable.

Etude du tétroxyde d'antimoine hydraté.

En précipitant par un acide la solution acqueuse d'un sel d'antimoine on obtient un précipité qui contient, outre l'oxyde correspondant, une certaine quantité d'eau. De nombreux auteurs ont cru avoir ainsi préparé une série d'hydrates contenant de 1 à 5 molécules d'eau par molécule d'oxyde. Les essais entrepris dans cette voie par différents chimistes tels Jander, Simon et Poehlman ont démontré qu'il n'existait pas d'hydrate défini du trioxyde et du pentoxyde d'antimoine. Ils précipitent une solution d'émétine aux trois températures de 0°, 40° et 100° et obtiennent des oxydes hydratés, qui, séchés à 105° ont comme formule :

Précipitation à 0° : Sb_2O_3 — 2,97 H_2O
40° : » — 2,11 »
100° : » — 1,32 »

En précipitant une solution d'antimoniate de potassium aux trois températures de 0°, 60° et 100°, ils obtiennent après séchage à 105°.

Précipitation à 0° : Sb_2O_5 — 2,43 H_2O
40° : » — 1,02 »
100° : » — 0,45 »

Traçant les courbes d'hydratation et de déshydratation de ces hydrates, ils ont remarqué que les isothermes obtenues ne présentant aucun palier, elles ne marquaient pas l'existence d'un hydrate. L'eau entraînée dans la précipitation est de l'eau adsorbée qui peut d'ailleurs être remplacée par de l'alcool.

Nous avons pour notre part, étudié les hydrates du tétroxyde. Pour obtenir ceux-ci nous avons fondu un mélange de KOH et Sb_2O_4 dans un creuset d'argent et, après refroidissement, repris la masse par l'eau. Une partie de Sb_2O_4 ne se dissout pas. Après filtration, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, en opérant à la température choisie. Le tétroxyde d'antimoine hydraté se précipite. Après lavage et séchage à 105°, on obtient :

Précipitation à 0° : Sb_2O_4 — 2,93 H_2O
100° : » — 1,11 »
40° : » — 1,68 »

Pour essayer d'isoler un hydrate défini du tétroxyde d'antimoine nous avons placé l'oxyde hydraté précipité à 0° et contenant 2,93 H_2O dans un petit dessicateur à vide dans lequel nous avons mis de l'acide sulfurique de concentration croissante pour faire la courbe de déshydratation, puis de l'acide de concentration décroissante pour faire la courbe d'hydratation. Le vide est fait dans le dessicateur qu'on place dans un thermostat réglé à 20°.

Densité de mél. eau-acide	Tension de vap. du mélange	Poids de la subst. (en gr.)	Eau contenue dans le précipité en grs	Eau contenue dans le précipité en mol. grs
Eau pure	17	3,604	0,528	2,93
1,210	15	3,438	0,362	2,01
1,295	10	3,404	0,328	1,82
1,403	6	3,373	0,297	1,65
1,509	3	3,337	0,261	1,45
1,840	0	3,226	0,150	0,83

Les valeurs données ci-dessus représentent la déshydratation de l'oxyde hydraté. Voir figure 3.

Réhydratation du tétroxyde d'antimoine.

Densité de mél. eau-acide	Tension de vap. du mélange	Poids de la subst. (en gr.)	Eau contenue dans le précipité en grs	Eau contenue dans le précipité en mol. grs
1,840	0	3,220	0,150	0,83
1,509	3	3,330	0,254	1,41
1,403	6	3,362	0,286	1,59
1,295	10	3,381	0,305	1,69
1,210	15	3,421	0,345	1,92
Eau pure	17	3,604	0,528	2,93

Portons les valeurs indiquées sur les tableaux ci-dessus et examinons les courbes ainsi obtenues. Elles nous enseignent qu'il n'y a pas d'hydrate défini du tétroxyde, sans quoi un palier existerait qui nous en révélerait l'existence. L'eau fixée sur la molécule ne paraît donc pas en faire partie. S'il en est ainsi, il faut pouvoir la remplacer par de l'alcool. Pour faire ces essais nous avons fait usage du même appareillage en remplaçant simplement l'acide sulfurique par un mélange alcool absolu-glycérine. Voir figure 4.

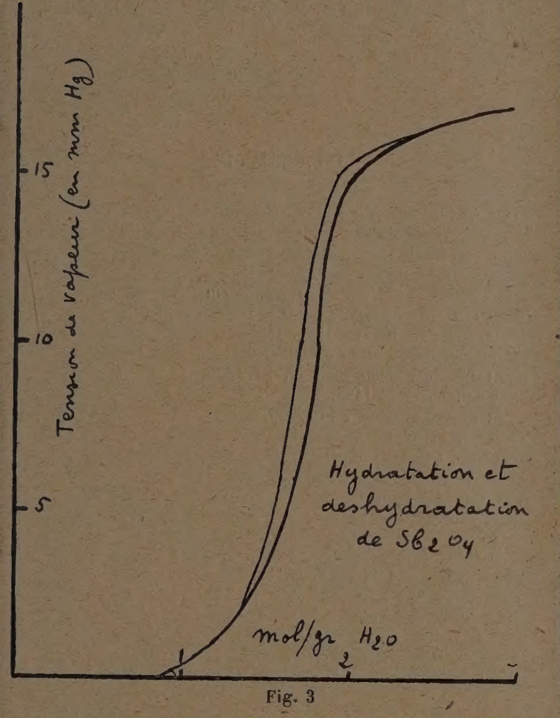


Fig. 3

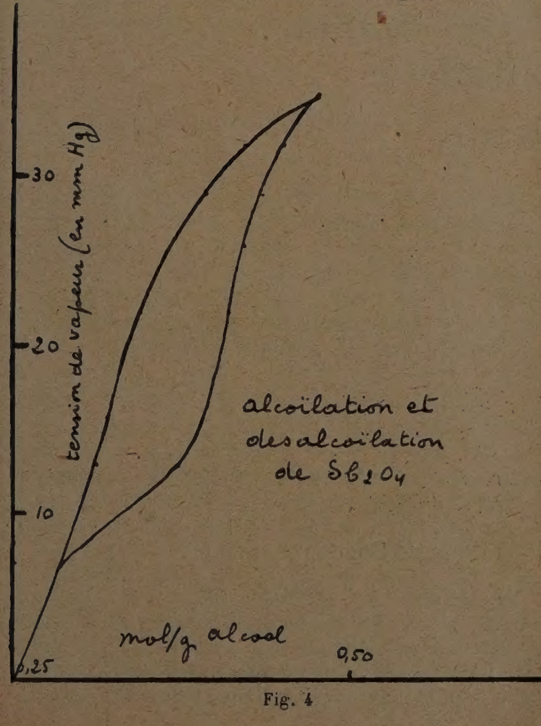


Fig. 4

°/₀ alcool dans le mél. alc.-glycér.	Tension de vap. du mélange (en mm. de hg.)	Poids subst. en gr.	Eau contenue dans le précipité en grs	en mol. grs
2	7	3,208	0,132	0,287
8	13	3,222	0,146	0,315
20	22	3,234	0,158	0,342
40	26	3,244	0,168	0,365
60	29	3,254	0,178	0,385
80	32	3,270	0‘194	0,420
100	35	3,295	0,219	0,475

°/₀ alcool dans le mél. alc.-glycér.	Tension de vap. du mélange (en mm. de hg.(	Poids subst. en gr.	Eau contenue dans le précipité en grs	en mol. grs
100	35	3,295	0,219	0,475
80	32	3,283	0,207	0,447
60	29	3,275	0,199	0,431
40	26	3,269	0,193	0,420
20	22	3,265	0,189	0,412
8	13	3,247	0,173	0,372
2	7	3,208	0,132	0,287

Comme nous le voyons il n'y a ici non plus d'hydrate défini. L'eau est simplement remplacée par de l'alcool. Nous avons enfin essayé d'isoler un hydrate par la méthode de Willstatters.

Le précipité de Sb_2O_4 hydraté (10 grs) est lavé avec cinq fois 100 c.c. d'acétone exempt d'eau par simple décantation, le précipité se rassemblant très rapidement dans le fond du vase. On lave ensuite quatre fois avec de l'éther distillé en présence de sodium. Le précipité se dépose en quelques secondes. On le place ensuite dans un dessicateur à vide relié à une bonne pompe à vide et le vide maintenu pendant deux heures pour éliminer les dernières traces d'éther.

Sur une prise on dose l'antimoine. Nous avons effectué trois mesures : elles conduisent toutes au même résultat : le précipité obtenu est du tétroxyde anhydre.

Nous pouvons donc conclure avec sûreté que les hydrates du tétroxyde d'antimoine n'existent pas. Il n'existe que du tétroxyde hydraté et l'eau d'hydratation est de l'eau adsorbée.

Résumé.

1° La formation des antimonites alcalins exige un grand excès d'ions OH sous peine de décomposition du produit formé. Ils sont donc instables.

2° Les antimonites alcalino-terreux se forment, semble-t-il, aux températures voisines de 500°, mais ils sont instables et se décomposent partiellement par le refroidissement. Ils peuvent semble-t-il subsister, tout comme les antimonites alcalins, en solution fortement alcaline.

3° L'examen par les rayons X des produits obtenus ne fournit aucune preuve de l'existence de composés nouveaux. Il semble donc que les soi-disants antimonites alcalino-terreux formés sont le résultat d'une ionisation sans plus, ou d'un simple phénomène de dissolution.

4° La formation des antimoniates alcalins est nulle en solution même concentrée. Ils ne se forment bien que par fusion alcaline. Ils n'exigent pas d'excès d'ions OH pour leur formation et sont parfaitement stables.

5° Le tétroxyde d'antimoine, peu soluble dans les solutions alcalines et se dissout bien dans l'alcali fondu. La solution ainsi obtenue n'est pas stable. Il ne donne pas de dérivé alcalino-terreux

6° Les trois oxydes d'antimoine donnent lorsqu'on les précipite de leurs solutions, un précipité hydraté dont la teneur en eau dépend de la température à laquelle la précipitation a été faite. Ces hydrates sont en réalité des modifications colloïdales de l'oxyde pur et l'eau qu'ils renferment ne fait pas partie de leur molécule. C'est de l'eau adsorbée qui peut être remplacée par de l'alcool.

Je remercie M. Paul Pascal, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, des conseils qu'il a bien voulu me donner pour l'exécution de ce travail.

Jacques Pens,
Docteur de l Université de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

Pascal (P.) : Traité de chimie minérale. Tome IV.
Meurice : Analyse des matières minérales. Tome I.
Seidel : Solubility of chemical substances.
Haber : Electrochemie 20, 251, 1914.
Simon et Poehlmann : *Zeit. anorg. chem.*, 127, 68, 1923.
Jander et Simon : *Idem*, 149. 101, 1929.
Corminbeuf : C. R. 115, 1305, 1892.
Ebler : *Zeit. anal. chem.*, 50, 610.
Long : *J. amer. chem. soc.*, 17, 87, 1895.
Guntz : *C. R.*, 102, 1472, 1886.
Remy : *Z. anorg. chem.*, 116, 255, 1921.
Tamman *Id.*, 149, 68, 1925.
Balareff : *Id.*, 160, 92, 1927.
Lea et Wood : *J. chem. soc.*, 123, 259, 1923.
Weinland et Schmidt . *Z. anorg. chem.*, 44, 37, 1905.
Leroy, Mac Cay et Anderson *J. am. chem. Soc.*, 43, 2372.
Tomula : *Z. anorg. chem.*, 118, 81, 1921.
Schon : *Id.*, 133, 404.
Sander et Brull : *Id.*, 158, 321, 1926.
Jander et Brandt : *Id.*, 147, 5.
Jander : *Kolloïd Zeitung.*, 23, 122, 1918.
Simon et Thaler : *Z. anorg. chem.*, 161, 113, 1927.
Jander et Simon : *Id.*, 127, 68, 1923.
Glixelli et Deniszezukowna : *C. R.*, 182, 521, 1926.

Travail de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1937).

BIBLIOGRAPHIE

ANALYSES ET INDEX

1° Sciences physiques et chimiques.

Couillaud (J.). — **Les gaz de combat.** — *1 vol. in-16 de 175 pages, avec 30 fig. Edit. J.-B. Baillière et fils*, 1936. (*Prix, broché : 18 fr.*).

L'ouvrage de M. le Pharmacien Capitaine Couillaud est un guide de premier ordre, essentiellement pratique, facile à lire et à consulter, écrit par un spécialiste qui, par son enseignement, a puissamment contribué, comme le signale dans une élogieuse préface M. le Professeur Labat, à former des générations de pharmaciens, de médecins et de chimistes destinés, en temps de guerre, à protéger leurs semblables contre les attaques par gaz.

La première partie de ce volume est consacrée à l'étude des propriétés physiques, chimiques et physiologiques des gaz de combat ainsi qu'à celle des méthodes utilisées pour leur détection. La deuxième partie traite de la thérapeutique des intoxications. La troisième et dernière partie étudie le problème de la protection, tant individuelle que collective.

Le livre de M. le Pharmacien Capitaine Couillaud présente une valeur qualitative de premier ordre. Il sera lu avec beaucoup de profit par les médecins, pharmaciens, officiers Z et par toutes les personnes, même non spécialisées, possédant une culture moyenne, qui, sans effort et avec grand intérêt, pourront en assimiler la matière.

E. Cattelain.

***

Darmois (E.). — **Le deuterium ou hydrogène lourd.** (Deuxième partie). — *1 vol. in-8° de 42 pages, des* Actualités Scientifiques et Industrielles. *Hermann et Cie. Paris.* 1936. *(Prix : 10 fr.).*

M. Darmois avait publié en 1934 un remarquable exposé sur le deutérium ou hydrogène lourd dans lequel il avait condensé les faits alors connus sur cet isotope de l'hydrogène dont la découverte remontait à deux ans à peine. Depuis lors, les travaux

concernant le nouvel élément et ses composés se sont multipliés. On les trouvera exposés dans le présent fascicule qui complète heureusement le premier. L'auteur examine successivement : la séparation électrolytique des deux isotopes d'hydrogène, les propriétés physiques de l'eau lourde, les propriétés physiques du deutérium, les propriétés physiques des composés du deutérium, les propriétés chimiques du deutérium et de ses composés, l'emploi du noyau du deutérium ou deuton dans les expériences de désintégration ou de transmutation atomiques. Il fait justement remarquer dans sa conclusion que les résultats expérimentaux relatifs au deutérium montrent qu'on ne peut plus considérer deux isotopes d'un même élément comme différant uniquement par leurs propriétés physiques et cela seul justifierait l'importance des études sur le deutérium. D'autre part le nouvel élément qui permettra l'obtention d'un nombre considérable de composés nouveaux, a ouvert une voie nouvelle aux recherches chimiques et physico-chimiques. Aussi les physiciens et les chimistes ainsi que tous ceux qui s'intéressent aux progrès les plus importants de la science liront-ils avec intérêt et profit l'exposé de M. Darmois qui est, comme tous les écrits de cet auteur, remarquable de précision et de clarté.

A. B.

2° Sciences naturelles.

Gal Bourgeois *et* **De Martonne** (Emm.). — **Atlas de France.** — *Planches* 28, 56, 62, 64. Editions géographiques de France, 121, *boulevard Saint-Michel, Paris*, 1936. *(Prix de chaque planche : 20 fr.).*

La moitié de cet ouvrage magnifique, un peu plus même, est parue et nous continuons à en rendre compte ici.

La *planche* 28 concerne la Géographie zoologique, avec 7 cartes : *a* extension du doryphore, qui empoisonne actuellement toute la France et ruine ses cultures de pommes de terre; *b*, distribution de diverses espèces d'un même genre aquatique de coléoptères; *c*, répartition d'espèces rares; *d*, *e*, *f*, *g*, limites septentrionales, méridionales, orientales d'insectes et de batraciens. *Planche* 56 : Voies navigables pour l'ensemble de la France, avec cartons pour les régions du Nord, de l'Est, de Paris, de Strasbourg. La *planche* 62 est consacrée au tourisme, avec 6 cartes : stations balnéaires et d'alpinisme, centres de tourisme et villégiature; curiosités monumentales et naturelles; stations hydrominérales (2 cartes) igastronomie; pèlerinages, pardons et manifestations religieuses. Particulièrement instructive est la *planche* 64 avec 5 cartes et 2 cartons décrivant le commerce extérieur de la France avec le monde entier et de 1820 à 1935, et avec plus de détails avec l'Europe; une carte indique les principales lignes de navigation océanique françaises.

C'est avec un vif intérêt que l'on voit approcher la fin de la publication de l'Atlas, qui marquera une époque dans les annales de la géographie française.

M. B.

ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

DE LA FRANCE ET DE L'ÉTRANGER

ACADEMIE DES SCIENCES DE PARIS

Séance du 25 Janvier 1937 (suite).

3° Sciences naturelles. — MM. **Maurice Gignoux** et **Franck Bourdier** : *Les formations fluvio-glaciaires rhodaniennes des environs de Bellegarde (Ain) et le Glaciaire « néowurmien ».* Contrairement à l'opinion de Kilian les auteurs considèrent les sables et argiles du Fort l'Ecluse (défilé suivi par le Rhône entre la frontière suisse et Bellegarde) comme antérieurs et non postérieurs, aux moraines wurmiennes : les moraines basses de la région de Genève n'étant plus séparées des moraines wurmiennes par des formations interstadiaires ou interglaciaires apparaissent dès lors comme de simples étapes de retrait de la glaciation wurmienne. — M. **B. Choubert**: *Expression graphique du métamorphisme régional.* — M. **Franck Bourdier** : *Nouvelles observations sur l'extension des anciens glaciers dans la basse vallée de l'Isère.* — M. **Gérard Waterlot** : *Sur l'âge des plis et accidents du Massif cambrien de Rocroi.* L'ensemble des accidents qui ont donné au Massif l'allure d'un synclinorium peut être rapporté à la phase orogénique calédonienne ; l'axe synclinal principal du Revinien ne se prolonge pas dans la couverture dévonienne. L'effet des mouvements varisques a été de plier, au contraire, la région en une voûte anticlinale dissymétrique, déversée au Nord. Les éruptions anciennes de l'Ardenne sont postérieures au Cambrien le plus récent dans lequel elles se sont insinuées et certainement antérieures au paroxysme orogénique calédonien qui les a prises dans son plissement. C'est donc bien à la période silurienne qu'il faut attribuer cette activité éruptive. — M. **Louis Dubertret** : *Sur les lambeaux de brèche tectonique à la surface des roches vertes syriennes.* L'apparition d'une série jurassique-turonienne sous les roches vertes, dans le Djebel Akra, l'âge triasique, jurassique et crétacé d'une partie des lambeaux disséminés à la surface de ces roches vertes et leur disposition désordonnée, concourent à montrer que ces lambeaux représentent des brèches tectoniques contemporaines du charriage des roches vertes à partir de leur gisement premier. — M. **Henry Hubert** : *Observations de détail sur la barre au Dahomey.* — M. **Pierre Gavaudan** : *Sur le devenir du nucléole pendant la caryocinèse et sur ses rapports généraux avec la chromatine thymonucléique.* Le nucléole, toujours très amœboïde à la prophase, manifeste une tendance souvent très irrégulière à la division. Des résidus nucléolaires divers s'observent fréquemment pendant la cinèse. L'importance des relations entre

nucléoles et chromosomes réside surtout dans l'attraction ou l'adhésivité spéciales que manifeste le nucléole vis-à-vis de certains corpuscules Feulgen positifs. — MM. **Théodor Solacolu** et **Démètre Constantinesco** : *Tumeurs à caractères néoplasiques formées sur les plantes par l'action de l'acide β-indolylacétique.* Les expériences ont été faites sur de jeunes plantes de Ricin, d'*Abutillon* et d'*Hélianthus*. On observe, autour du point où la plante a été piquée, la formation d'une tumeur et, 30 à 40 jours après l'injection, l'apparition de nombreuses radicelles sur les bords de la plaie. L'examen de ces tumeurs au microscope montre que le cambium fonctionne d'une façon anormale et révèle la présence de nodules dans l'écorce et dans la mœlle. L'acide β-indolylacétique est donc capable de produire, chez les végétaux, des modifications anatomo-pathologiques semblables à celles produites par certaines substances à action néoplasique. — M. **René Souèges** : *Embryogénie des Dispsacacées. Développement de l'embryon chez les* Scabiosa Succisa *L.* L'axe de la première division nucléaire est transversal et la cloison qui suit, légèrement inclinée sur la verticale, sépare deux cellules juxtaposées : l'une comprenant le pôle inférieur de l'œuf, correspond à la cellule basale, l'autre à la cellule apicale du proembryon bicellulaire. Cette segmentation, à direction longitudinale, constitue le fait le plus important de l'histoire embryogénique du *Scabiosa Succisa*. Il commande tous les autres processus du développement; de lui dépend, aux stades ultérieurs, toute l'organisation du corps embryonnaire. — M. **Alfred Balachowsky** : *La rupture expérimentale de la diapause chez le Carpocapse ou « ver de Pomme »* (Laspeyresia pomonella *L.*) Dans la région parisienne les chenilles du Carpocapse sont complètement développées dans les fruits dès le début de juillet, mais elles entrent alors en diapause jusqu'à la fin du mois d'avril suivant. La diapause est donc ici un phénomène normal faisant partie du cycle évolutif. L'auteur a pu, expérimentalement, rompre cette diapause en soumettant ces chenilles à un séjour à basse température suivi immédiatement d'un séjour à température élevée. La rupture du phénomène est déterminée par ce choc thermique ; elle est donc sous la dépendance exclusive de facteurs externes. — M. **Gabriel Guignon** et Mlle **Anne Raffy** : *Influence des points de chauffe présentés par les ailes des Lépidoptères diurnes exposés aux radiations solaires sur la puissance du vol de ces Insectes.* La circulation sanguine et la circulation gazeuse sont, dans l'aile des Papillons, deux phénomènes parallèles, concomitants, soumis étroitement tous les deux à l'influence de la température. Quand le soleil est caché par les nuages la température moyenne de l'aile tombe rapidement (mais non instantanément) ce qui ne permet plus qu'un approvisionnement moindre en oxygène des muscles alaires. Devant cette déficience en O^2 les contractions des ailes deviennent moins rapides ; à une température plus basse il y a, pour l'Insecte, une impossibilité de voler, tout au moins pendant un certain temps. — M. **Mladen Païc** : *Sur l'identification du pigment élaboré par le bacille diphtérique.* Dans le bouillon toxine diphtérique on trouve du coprohémochromogène, dont la base azotée est très probablement un purine, et du complexe de cuivre de coproporphyrine. L'extrait éthéré contient du complexe ferreux de coproporphyrine, provenant du coprohémochromogène, du complexe de cuivre et une faible quantité d'une combinaison de coproporphyrine non identifiée. Ces résultats sont en partie en contradiction avec ceux de Coulter et Stone et ceux de Ottensooser. — M. **Maurice Doladilhe** : *Sur une propriété de la protéine visqueuse des sérums syphilitiques.* Lorsqu'on isole la protéine visqueuse d'un sérum syphilitique et qu'on la mélange à un sérum normal, elle lui confère les propriétés floculantes d'un sérum syphilitique. Ce fait ne se produit pas si la protéine visqueuse provient d'un sérum humain normal. La substance qui communique à un sérum syphilitique les caractères de floculation permettant de le différencier *in vitro* d'un sérum non syphilitique, se localise donc dans la protéine visqueuse. Cette protéine doit jouer un rôle important en relation avec certaines propriétés immunologiques des sérums sanguins. — M. **André Boivin** et Mme **Lydia Mesrobeanu** : *Sur la nature et les propriétés biologiques des toxines produites par le bacille de Shiga et par le bacille de Flexner.* Par la technique à l'acide trichloracétique on peut extraire des corps bactériens du bacille de Shiga « smooth » un complexe glucido-lipidique thermostable, qui représente l'antigène somatique complet de la bactérie et qui est entérotoxique pour la Souris. Il correspond à l' « endotoxine entérotrope » d'Olitsky et Kligler et n'existe pas dans la forme « rough ». Dans les filtrats de bouillons de cultures on trouve un principe toxique purement neurotrope pour la Souris qui est détruit par chauffage à 100°. Ce principe est l' « exotoxine neurotrope » des auteurs cités. On a pu de même caractériser, chez le bacille de Flexner, un antigène glucido-lipidique thermostable et entérotoxique, mais on n'a pu déceler aucune trace d'exotoxine neurotrope, dans les filtrats des cultures sur bouillon. — MM. **Antonin Gosset** et **Léon Binet** : *L'accroissement de la teneur du foie en glutathion par la médication soufrée.* Des expériences sur le Lapin ont montré une forte élévation du taux du glutathion dans le foie, sous l'influence de la médication soufrée; cette augmentation est également notée dans le rein et dans le sang. On doit rapprocher cette constatation biochimique des améliorations considérables notées en clinique chez des opérés du foie soumis à cette médication.

Le Gérant : Gaston Doin.

Sté Gle d'Imp. et d'Edit., 1, rue de la Bertauche, Sens. — 6-37